

SÉRIE A, N° 1767

N° D'ORDRE :

2633

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jules FARINEAU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE
LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1938** devant la Commission d'examen.

25 FEV. 1938

MM. COTTON..... *Président.*

MAUGUIN..... }
E. BLOCH..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1767

N° D'ORDRE :

2633

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jules FARINEAU

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE
LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1938** devant la Commission d'examen.

MM. COTTON..... *Président.*

MAUGUIN..... }
E. BLOCH..... } *Examineurs*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1938

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND.
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique expérimentale.
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
L. BLARINGHEM..	† Botanique.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
Eugène BLOCH....	† Physique.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DUFOUR.....	† Physique. (P. C. B.).	LANQUINE.....	† Géologie structurale géologie appliquée.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale géologie appliquée.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	MILLOT.....	Biologie animale (P. C. B.)
L. JOLLEAUD.....	Paléontologie.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.	VAVON.....	Chimie organique.
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités Physique-Mathématique
Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	AUBEL.....	Chimie biologique.
P. PASCAL.....	† Chimie minérale.	Jacques BOURCART.	Géographie physique géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	M ^{me} JOLIOU-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P. C. B.)
	Secrétaire..... A. PACAUD.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
	Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.	GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.)
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).



A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES MAÎTRES

MONSIEUR E. BLOCH,
Directeur du Laboratoire de Physique
de l'Ecole Normale

en hommage de respectueuse gratitude

ET

MONSIEUR MAX MORAND,
Professeur de l'Université de Liège

avec ma très reconnaissante amitié

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX

Par JULES FARINEAU
Institut de Physique, Liège.

SOMMAIRE. — Le présent travail étudie théoriquement et expérimentalement, de manière quantitative, la structure des bandes larges émises dans la région des rayons X mous par les métaux. Le domaine exploré expérimentalement va de 7 Å à 15 Å.

1^o Dans le chapitre premier, après avoir rappelé quelques points de la théorie électronique des métaux nécessaires pour la suite du travail, j'ai examiné et critiqué les théories faites précédemment pour ces bandes et basées sur les approximations dites « des électrons libres » ou « des électrons liés ». J'ai ensuite déduit des approximations proposées par Wigner et Seitz et par Slater une théorie plus rigoureuses de ces bandes montrant en particulier qu'à l'extrémité de la bande située du côté des grandes longueurs d'onde on retrouve le résultat de l'approximation des « électrons libres » alors qu'à l'autre extrémité l'allure de la bande peut varier considérablement suivant le métal.

2^o Dans le deuxième chapitre, après avoir décrit le spectrographe à cristal courbé utilisé, j'ai exposé la méthode photométrique à l'aide de laquelle j'ai déterminé la répartition de l'intensité émise dans une bande.

3^o Dans le troisième chapitre, j'ai donné les résultats expérimentaux obtenus avec le magnésium, l'aluminium et le silicium ainsi que les renseignements qu'on peut en déduire au sujet de la répartition des électrons dans ces métaux à l'état cristallin.

J'ai ensuite étudié l'aluminium liquide et montré que sa structure électronique était voisine de celle de l'aluminium solide. Les résultats obtenus avec des alliages d'aluminium et de magnésium montrent que, dans ceux-ci, les électrons M des deux métaux sont confondus c'est-à-dire mis en commun. Le travail se termine par l'étude des bandes L du cobalt, du nickel, du cuivre et du zinc et par l'exposé des renseignements théoriques qu'on peut en déduire sur la structure des bandes 3d et 4s de ces métaux.

INTRODUCTION

Le principal intérêt de l'étude des spectres d'émission X des solides dans le domaine de longueur d'onde supérieur à 5 Å, réside dans les résultats qu'on peut en tirer concernant la structure des cristaux métalliques. En effet, ces spectres comportent, en plus de raies fines dues aux transitions entre les niveaux profonds des atomes, des raies larges (bandes) couvrant un domaine de plusieurs électron-volts et dues au passage d'un électron extérieur sur le niveau L ou K de l'atome.

Par suite du très grand rapprochement des atomes dans le cristal, les électrons des niveaux extérieurs n'ont plus une énergie bien déterminée comme dans le cas d'un atome libre, mais une énergie qui est comprise entre des limites pouvant être distantes d'une dizaine d'électron-volts. L'étude des bandes émises par le passage d'un de ces électrons sur un niveau inférieur, dont l'énergie est bien constante, donne des renseignements précis sur la répartition des électrons entre les diverses énergies qui leur sont permises. On sait (voir par ex. Mott et Jones. *The theory of the properties of metals and alloys*) que ce sont ces électrons qui sont responsables de la plupart des propriétés caractéristiques des solides en particulier de la conductibilité électrique et thermique, des forces de cohésion et des propriétés magnétiques. Il y a donc le plus grand intérêt à connaître la répartition de ces électrons, et le seul moyen que l'on possède jusqu'ici pour atteindre cette répartition est l'étude des bandes d'émission X.

Quelques résultats ont déjà été obtenus pour les métaux légers, en particulier par Hautot et par Skinner dans le

domaine de longueurs d'onde situé dans l'ultra-violet extrême, au-dessus de 20 Å, à l'aide de spectrographes dans le vide à réseaux concaves.

Je me suis proposé d'étudier les bandes d'émission dans la région comprise entre 6 et 20 Å de façon à pouvoir étendre à un nouveau domaine l'étude de ces bandes et à comparer les résultats obtenus à ceux que donnent les mêmes corps dans l'ultra-violet extrême.

Dans ce but, j'ai réalisé un spectrographe dans le vide à cristal courbé et j'ai enregistré microphotométriquement les spectres obtenus. Pour pouvoir à partir de ces résultats obtenir des renseignements précis sur la répartition des électrons, il m'a fallu d'abord en déduire la répartition exacte de l'intensité émise, ce qui a nécessité une étude photométrique précise des plaques employées. J'ai été ensuite obligé d'examiner les essais théoriques qui ont été faits pour relier l'intensité émise à la répartition d'énergie et j'ai tenté de proposer une théorie plus correcte.

J'ai de cette façon, étudié expérimentalement, à partir des raies K ou des raies L, un certain nombre de corps, soit à l'état solide pur, soit à l'état d'alliages, soit même, pour l'aluminium, à l'état liquide, en essayant constamment d'interpréter les résultats obtenus à l'aide de la théorie quantique des métaux dont les progrès, décisifs depuis quelques années, permettent déjà quelques comparaisons précises avec l'expérience.

Ce sont cette étude et cette comparaison qui font l'objet du présent travail.

Celui-ci se décompose en trois parties principales.

I. Un chapitre théorique rappelant succinctement l'état de la question et développant une forme nouvelle de la théorie.

II. Un chapitre comprenant la description des appareils et de la méthode expérimentale employés.

III. Un chapitre exposant les résultats expérimentaux obtenus et leur comparaison avec la théorie.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique Expérimentale de l'Université de Liège sous la direction de M. le professeur Morand à qui je tiens à exprimer mes remerciements les plus vifs pour l'accueil si aimable qu'il m'a réservé, la façon dont il a mis toutes les ressources de son laboratoire à ma disposition et l'intérêt qu'il a constamment témoigné pour mes recherches. Je remercie également très amicalement M. Hautot, chargé de cours à l'Université de Liège, dont l'expérience m'a été très souvent utile, et les chercheurs et préparateurs-techniciens du laboratoire qui ont toujours essayé de faciliter mon travail.

CHAPITRE PREMIER

Essai de théorie des bandes d'émission X.

o

1. Rappel de quelques points de la théorie des métaux. —

1. Les électrons d'un atome faisant partie d'un cristal métallique sont, par suite de la présence des atomes voisins, dans un état très différent de celui où ils se trouvent lorsque l'atome est libre. Un électron n'appartient plus à un atome mais à tout le cristal.

Pour déterminer rigoureusement cet état, il faudrait considérer le métal comme une gigantesque molécule, et chercher une fonction d'onde pour l'ensemble des électrons. Cette fonction d'onde représenterait par suite, un nombre d'électrons de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro ($6 \cdot 10^{23}$). La recherche rigoureuse d'une telle fonction est évidemment impossible. On peut heureusement avoir une bonne approximation en calculant une fonction d'onde ψ_i pour *chaque* *électron* ; cette fonction sera solution de l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad \Delta\psi_i + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E_i - U)\psi_i = 0$$

à condition de prendre pour U le potentiel dû à l'ensemble de tous les ions et tous les électrons du métal (potentiel « self-consistent »). On trouve que les énergies permises aux électrons n'ont plus seulement des valeurs discrètes, comme dans le cas des atomes libres, mais sont répartis en différentes bandes dont certaines peuvent couvrir un domaine de plusieurs électron-volts. Ces bandes ne sont très larges que pour le niveau extérieur de l'atome. L'énergie totale de l'en-

semble des électrons d'une de ces bandes sera la somme des énergies de chaque électron de la bande à laquelle s'ajouteront deux corrections : une due aux échanges et une due au fait que l'énergie d'interaction de l'électron i et de l'électron j est comptée deux fois ; une dans E_i et une dans E_j ⁽¹⁾. L'équation (1) ne pourra d'ailleurs s'intégrer que par approximations successives puisque dans U doit figurer le potentiel créé par la charge $-e\psi_i\psi_j$ due à chacun des électrons du cristal dont la fonction d'onde ne peut être connue qu'une fois l'équation (1) intégrée.

Au zéro absolu, les noyaux étant au repos, il est clair que U est une fonction triplement périodique, ayant la période du réseau cristallin. Félix Bloch a démontré dans ce cas que la solution de l'équation de Schrödinger est de la forme :

$$\psi = e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} u_K(r),$$

où r est le rayon vecteur pris à partir d'une origine arbitraire, $u_K(r)$, une fonction triplement périodique ayant la période du réseau, et $\vec{k}$ un vecteur qu'on peut interpréter comme étant perpendiculaire au plan d'onde, de valeur absolue, $\frac{1}{\lambda}$ (λ est la longueur d'onde de l'électron dans le cristal), et déterminé par la condition qu'en juxtaposant plusieurs gros cristaux identiques au cristal considéré, ψ soit périodique et ait pour périodes les longueurs des arêtes du gros cristal. J'appellerai $\vec{k}$ le « vecteur d'onde ».

Prenons le cas d'un réseau de Bravais, soient $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, les vecteurs de base du cristal et G le nombre de mailles élémentaires suivant chacune des directions de ces vecteurs. La condition précédente donne, puisque $u(r) = u(r + G\vec{a}_1)$:

$$e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{2\pi i \vec{k} \cdot (\vec{r} + G\vec{a}_1)}$$

(1) Voir L. BRILLOUIN. Les électrons dans les métaux. *Act. Sc. et Ind.*, 88 (1934).

et deux autres équations analogues où $\vec{a}_1$ est remplacé par $\vec{a}_2$ puis $\vec{a}_3$, on en déduit :

$$\vec{G}\vec{k}.\vec{a}_1 = g_1, \quad \vec{G}\vec{k}.\vec{a}_2 = g_2, \quad \vec{G}\vec{k}.\vec{a}_3 = g_3;$$

g_1, g_2, g_3 étant des entiers quelconques. Or, on sait qu'on appelle réseau réciproque d'un réseau $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ le réseau dont les vecteurs de base $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3$ sont tels que :

$$\vec{a}_i.\vec{l}_j = \delta_j^i \quad \left| \begin{array}{l} = 0 \text{ si } i \neq j. \\ = 1 \text{ si } i = j. \end{array} \right.$$

Soit $\vec{v}$ le vecteur réciproque suivant :

$$\vec{v} = g_1\vec{l}_1 + g_2\vec{l}_2 + g_3\vec{l}_3.$$

Les conditions précédentes jointes à la définition du réseau réciproque montrent immédiatement que :

$$(2) \quad \vec{k} = \frac{\vec{v}}{G}.$$

Considérons maintenant le vecteur $\vec{k}' = \vec{k} - \frac{\vec{v}}{n}$, $\vec{n}$ étant un vecteur réciproque quelconque ; on peut écrire :

$$\psi = e^{2\pi i \vec{k}' \cdot \vec{r}} u'(r)$$

avec :

$$u'(r) = e^{2\pi i \frac{\vec{v}}{n} \cdot \vec{r}} u_k(r),$$

$u'(r)$ étant périodique, de même période que le réseau, la nouvelle façon d'écrire la fonction ψ satisfait encore au théorème de Bloch.

Menons tous les plans perpendiculaires aux milieux des vecteurs réciproques, chaque plan sera caractérisé dans la suite par les indices $g_1 g_2 g_3$ du vecteur réciproque correspondant ; nous déterminerons ainsi dans l'espace des vecteurs $\vec{k}$ un nombre infini de polyèdres. On appelle *zone centrale* le plus petit de ces polyèdres centré sur l'origine. Lorsque l'extrémité de $\vec{k}$ est en dehors

de la zone centrale, il résulte de la définition de cette zone qu'il est toujours possible de soustraire à $\vec{k}$ un vecteur réciproque convenable de façon à obtenir un nouveau vecteur contenu dans cette zone. De sorte qu'on peut ou bien faire varier $\vec{k}$ sans limite, ou bien faire varier un vecteur $\vec{k}'$ à l'intérieur de la zone centrale seulement; il faudra dans ce cas distinguer les différentes fonctions u' correspondant à un vecteur $\vec{k}'$ donné à l'aide d'un indice dépendant du vecteur $\vec{n}$ à l'aide duquel on a déduit $\vec{k}'$ de $\vec{k}$: $u'(r) = u_{nk}(r)$. Puisque, en soustrayant un vecteur réciproque convenable, l'on peut faire correspondre au début de n'importe quelle zone la valeur $\vec{k}' = 0$, à moins d'indications contraires, je ferai croître $\vec{k}'$ à partir de zéro dans chaque couche électronique, telles que K, L_I, L_{II}, L_{III}, etc., son extrémité restant d'abord dans la zone centrale puis dans la deuxième zone, etc., jusqu'à ce que la couche soit complètement remplie; $\vec{k}$ ne revenant dans la zone centrale que pour la couche électronique suivante. Puisque $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ ne sont que des déterminations différentes d'un même vecteur, j'emploierai la notation $\vec{k}$ seule en général.

L. Brillouin ⁽¹⁾ a montré qu'en général l'énergie varie d'une façon continue avec $\vec{k}$ sauf lorsque l'extrémité de $\vec{k}$ est sur un des plans considérés précédemment; l'énergie subit alors une discontinuité. Les différentes zones comprises entre ces plans et où l'énergie varie de façon continue avec $\vec{k}$ sont appelées « zones de Brillouin ». On peut montrer ⁽²⁾ ⁽³⁾ à l'aide de l'approximation des électrons libres que *la discontinuité d'énergie est nulle pour les plans dont les indices correspondent à un facteur de structure nul*. Je ne

⁽¹⁾ *Journal de Physique* [I], 57 (1930), 377.

⁽²⁾ MOTT et JONES. *Properties of metals and alloys* (Oxford), (1936).

⁽³⁾ FARINEAU. *Bulletin de la Société Royale des Sc. de Liège*, n° 3 (1937).

tiendrai donc pas compte de ces plans dans la construction des zones.

Soient v et V les volumes de la maille élémentaire et du cristal. Puisque, d'après (2) on peut décomposer l'espace $\vec{k}$ en cellules de volume $\frac{\text{vol}(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3)}{G^3}$ contenant l'extrémité d'un seul vecteur, dans un volume R de l'espace $\vec{k}$, il y a $\frac{RG^3}{\text{vol}(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3)}$ extrémités de vecteurs $\vec{k}$, c'est-à-dire $2RG^3v$ états d'électrons, puisqu'à un vecteur $\vec{k}$ correspondent deux électrons de spins opposés et que $v = \frac{1}{\text{vol}(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3)}$.

Si le cristal contient N atomes, il y aura par atome en moyenne $n = 2R \frac{V}{N}$ électrons dont l'état sera représenté par un vecteur $\vec{k}$ aboutissant dans le volume R ; $\frac{V}{N}$ représente le volume atomique v_a . On a donc :

$$(3') \quad n = 2Rv_a.$$

Le nombre d'électrons par atome ayant leur énergie comprise entre $E + dE$ est par suite :

$$N(E)dE = 2v_a \int_E^{E+dE} dR.$$

Soit $d\sigma$ l'élément d'aire sur la surface $E = C^{\text{te}}$ de l'espace $\vec{k}$;

$$dR = d\sigma_x dk_n = d\sigma \times \frac{dE}{|\text{grad}_K E|}.$$

D'où :

$$(3) \quad N(E) = 2v_a \int_{E=C^{\text{te}}} \frac{d\sigma}{|\text{grad}_K E|}.$$

2. Méthodes d'approximations employées. — Pour intégrer l'équation de Schrödinger, trois méthodes ont été employées ⁽¹⁾ :

(¹) Pour le détail des calculs des deux premières approximations, voir Mott et Jones (*loc. cit.*).

1° *Approximation des électrons libres.* — Dans cette méthode, on suppose le potentiel constant : $U = V_0$; alors :

$$u_{nK} = 1 \quad \text{et} \quad \psi = e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

L'énergie est donnée par $E = \frac{h^2}{2m} |\vec{k}|^2 + V_0$ (m est la masse de l'électron).

Les surfaces $E = C^{\text{te}}$ sont des sphères dans l'espace $\vec{k}$, la formule (3) montre que :

$$(4) \quad N(E) = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} T^{\frac{2}{3}} \text{ en posant } T = E - V_0.$$

Cette méthode donne des fonctions d'onde qui doivent être une très mauvaise approximation des fonctions réelles puisqu'elles ne présentent aucune anomalie au voisinage des ions. On peut obtenir une approximation un peu meilleure montrant l'existence des différentes zones en prenant le potentiel périodique du cristal comme une perturbation petite à côté de V_0 , ce qui est manifestement faux dans le voisinage des ions. Les fonctions d'onde, qu'on trouve alors être une combinaison linéaire de fonction du type $e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$, n'ont encore aucun rapport avec la réalité au voisinage des ions. Cette approximation ne peut, de plus, s'appliquer avec quelque chance de succès qu'aux électrons extérieurs des atomes.

2° *Approximation de Félix Bloch, ou des électrons liés.* — Soit $\psi_n^m(\vec{r})$ la fonction d'onde qu'aurait l'électron dans l'état n si l'atome situé au m -ième sommet du réseau était seul.

Félix Bloch a proposé de prendre comme approximation de la solution de l'équation (1) la fonction :

$$\psi = \sum_m e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_m} \psi_n^m(\vec{r} - \vec{r}_m)$$

$\vec{r}_m$ étant le vecteur joignant l'origine au m -ième ion du réseau. Dans le voisinage du m -ième atome, les fonctions

d'onde sont toutes très petites à côté de ψ_m , ce qui revient à supposer que les fonctions d'onde sont très peu perturbées par la présence d'autres atomes.

Cette approximation ne sera très bonne que pour les niveaux profonds qui sont peu perturbés par les atomes voisins. Si, de plus, les bandes provenant de deux niveaux voisins de l'atome ont des énergies qui se recouvrent, la matrice énergie a des termes non diagonaux non nuls qui peuvent être, pour les niveaux extérieurs, de l'ordre de grandeurs des termes diagonaux. On doit dans ce cas employer une méthode de perturbation en prenant comme point de départ une combinaison linéaire des fonctions d'onde des différents niveaux qui sont voisins. Et comme dans toutes les méthodes de perturbation où l'approximation de départ est assez mauvaise, il faudrait pousser loin le calcul pour être sûr d'obtenir une bonne approximation.

3^o Méthode de Wigner et Seitz ⁽¹⁾ modifiée par Slater.

— Ces auteurs ont cherché à déterminer une fonction d'onde qui obéisse au théorème de Bloch et qui soit indépendante de toute hypothèse sur la grandeur de la liaison des électrons.

Pour cela, ils ont mené par le milieu de la droite joignant un atome à chacun de ses voisins un plan perpendiculaire à cette droite. Ces plans déterminent un polyèdre (polyèdre atomique) qui entoure l'atome central. La juxtaposition de ces polyèdres recrée le cristal primitif. Si l'on détermine la fonction d'onde à l'intérieur de chacun de ces polyèdres, il faudra, pour que ces fonctions et leurs dérivées se raccordent et obéissent au théorème de Bloch, que lorsqu'on passe d'un point d'une face au point diamétralement opposé (soit $\vec{d}$ le vecteur joignant ces deux points) ψ soit multiplié par $e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{d}}$ et grad ψ par $\vec{e}^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{d}}$.

Le polyèdre atomique étant donné on peut intégrer numé-

(1) WIGNER et SEITZ. *Physical Review*, **43** (1933), 804.

riquement l'équation de Schrödinger (1) à l'intérieur de ce polyèdre pour différentes valeurs de E . Ces solutions ne sont évidemment plus nulles à l'infini. Il suffira de prendre pour U le potentiel de l'atome isolé convenablement ionisé, déterminé par la méthode du champ « self-consistent » de Hartree ou de Fock, car chacun des polyèdres extérieurs étant électriquement neutre aura avec une bonne approximation une action nulle dans le polyèdre considéré.

Soit $u_n(\theta, \varphi)f(r)$, $u_n(\theta, \varphi)$ étant un harmonique sphérique, une des intégrales de l'équation (1). Slater ⁽¹⁾ a proposé de prendre pour ψ :

$$\psi = \sum_n c_n u_n(\theta, \varphi) f(r).$$

Les coefficients c_n sont déterminés en écrivant que ψ satisfait aux conditions, aux limites déduites du théorème de Bloch. Comme on ne peut écrire ces conditions sur toute la surface du polyèdre atomique, on se contente de les écrire au milieu des faces, ce qui est une bonne approximation (dans le cas des systèmes cubiques qui ont été seuls étudiés). On obtient ainsi un certain nombre de relations entre les coefficients c_n et les valeurs des fonctions $f(r)$ et de leurs dérivées sur les faces du polyèdre. Pour pouvoir en déduire les valeurs de c_n , il faut que le déterminant du système d'équations homogènes en c_n soit nul. Ceci donne une relation entre $\vec{k}$ et l'énergie, les énergies correspondant aux valeurs réelles de $\vec{k}$ sont les énergies permises, celles correspondant aux valeurs imaginaires, les énergies interdites.

Ce calcul doit se faire numériquement pour chaque direction et valeur de $\vec{k}$; on pourra donc construire numériquement les surfaces $E = C^{te}$ dans l'espace k , et par conséquent déterminer le nombre $N(E)$. Ce calcul ne peut d'ailleurs pratiquement se faire sans trop grandes complications que pour les directions de $\vec{k}$ situées dans les plans de coordonnées.

(1) SLATER: *Physical Review*, 45 (1934), 794.

Avant le travail de Slater, Wigner et Seitz avaient seulement montré en ce qui concerne les fonctions d'onde que pour les électrons de la couche extérieure des atomes alcalins, on obtenait une bonne approximation de la fonction d'onde *au début de la première zone* en posant $\psi = u e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$, u étant la fonction correspondant à $\vec{k} = 0$. J'emploierai également

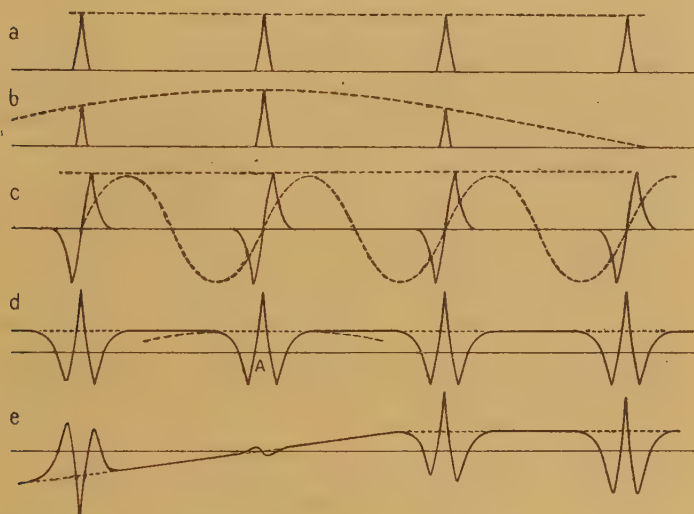


Fig. 1. — Fonction d'onde du sodium suivant la direction 111.

Les courbes en pointillé représentent le terme exponentiel des fonctions d'onde, c'est-à-dire la fonction d'onde d'un électron libre.

a) fonction 1s : $k = 0$;

b) fonction 1s : $k = \frac{1}{8a\sqrt{3}}$, partie réelle ;

c) fonction 2p : $k = 0$. On pourrait aussi bien prendre $k = \frac{1}{a\sqrt{3}}$ (sinusoïde) pour représenter cette fonction ;

d) fonction 3s : $k = 0$;

e) fonction 3s : $k = \frac{1}{8a\sqrt{3}}$, partie imaginaire.

La courbe en tirets représente la fonction d'onde d'un atome libre placé en A.

cette approximation au moins pour le début des bandes pour les corps ayant 1, 2 ou 3 électrons de valence. *L'énergie est donnée en première approximation par la même formule que dans le cas d'électrons libres*, le nombre $N(E)$ est donc aussi le même, ce qui explique le succès de l'approximation des électrons libres dans certains problèmes.

La figure 1 montre les courbes donnant les fonctions d'onde, suivant la direction 111, calculées par Slater⁽¹⁾ dans le cas du sodium, la courbe en pointillé représente les fonctions dans l'approximation des électrons libres : on voit combien cette approximation est défectueuse. Pour les électrons extérieurs, l'approximation est bonne en dehors du voisinage des noyaux.

Remarquons qu'on ne connaît pas la forme générale des fonctions d'onde pour n'importe quel cristal. On doit dans chaque cas particulier faire en entier le calcul détaillé.

Dans ces méthodes il n'a pas été tenu compte de la température. On sait que la répartition des électrons n'est notablement modifiée qu'à des températures beaucoup plus élevées que les températures voisines de la température ordinaire que j'ai rencontrée dans mes expériences.

3. Calcul de l'intensité des raies X émises. — Lorsqu'un électron extérieur vient prendre la place d'un électron d'un niveau plus profond, il y a émission d'une raie X. Soit Φ la fonction d'onde d'un électron d'un niveau profond, ψ celle de l'électron d'un niveau extérieur. La probabilité de passage d'un électron d'un niveau extérieur au niveau intérieur est proportionnelle à :

$$(5) \quad p = \nu^4 [|\int \psi \Phi^* x d\tau|^2 + |\int \psi \Phi^* y d\tau|^2 + |\int \psi \Phi^* z d\tau|^2]$$

ν étant la fréquence de la radiation émise. Pour obtenir l'intensité I de la raie, il faut multiplier cette probabilité par le

(1) SLATER. *Review of Modern Physics*, 6 (1934), 209.

nombre $N(E)$ d'électrons extérieurs ayant l'énergie nécessaire pour que le quantum de fréquence ν soit émis :

$$I_\nu d\nu = p(E) \cdot N(E) dE;$$

or le niveau inférieur ayant une énergie bien déterminée, $d\nu$ est proportionnel à dE ; d'où :

$$I \text{ est proportionnel à } N(E)p(E).$$

Remarquons que pour les raies de longueurs d'onde voisines de $10 \text{ \AA}$ qui nous intéressent, ν est constant pratiquement, d'un bout à l'autre de la bande, nous négligerons sa variation. Nous négligerons aussi les corrections apportées à l'énergie dont il est parlé au début de ce chapitre (p. 6) et nous prendrons pour variation de l'énergie du cristal lorsqu'on lui enlève un électron la valeur de E donnée par l'équation (1) lorsqu'on y remplace ψ par la fonction d'onde de cet électron. Pour calculer cette intensité, nous allons retrouver trois théories reposant sur les trois méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger décrites précédemment.

1° *Méthode des électrons libres.* — Cette méthode a été appliquée la première fois par Houston (1) à un électron libre tombant sur un niveau K. Cet auteur a pris pour Φ la fonction d'onde d'un électron K d'un atome libre et pour ψ celle d'un électron libre. En prenant pour $N(E)$ la valeur donnée par la formule (4) on trouve I proportionnel à :

$$\frac{(E - V_0)^{\frac{3}{2}}}{\left(1 + \frac{E}{\Delta}\right)^4}$$

Δ , qui est grand à côté de E , est l'énergie d'ionisation de la

(1) HOUSTON. *Physical Review*, **38** (1931), 1797.

couche K. En première approximation I est proportionnel à :

$$(E - V_0)^{\frac{3}{2}}.$$

Hautot ⁽¹⁾ a fait le même calcul pour une bande L et a trouvé que I serait alors proportionnel à $(E - V_0)^{\frac{1}{2}}$. On doit faire à cette méthode un reproche très grave et qui rend ses résultats complètement illusoires : la seule région où la fonction Φ n'est pas nulle pratiquement est la région voisine du noyau des atomes. C'est donc la région qui doit donner la contribution la plus importante dans les intégrales de (5). Or, nous avons vu que c'est justement dans cette région que la fonction d'onde des électrons libres n'a aucun rapport avec la réalité. Le calcul ainsi fait n'a donc qu'une médiocre valeur théorique.

2° *Méthodes des électrons presque liés.* — Pour s'affranchir du reproche que l'on peut faire à la méthode des électrons libres, Mott, Jones et Skinner ⁽²⁾ ont appliqué l'approximation de Félix Bloch en prenant comme approximation de la fonction d'onde ψ une combinaison linéaire des fonctions de Bloch correspondant à un niveau s et aux trois niveaux p . Ils ont étudié seulement les électrons dont le vecteur d'onde est dirigé suivant une des arêtes du cristal du système cubique simple. Ils ont ainsi retrouvé, en première approximation, dans ce cas très particulier, les formules de la théorie des électrons libres pour l'extrémité inférieure de la première zone. Ils ont également montré qu'à l'extrémité supérieure de cette zone, et dans le même cas particulier, l'intensité pouvait être, suivant le métal, nulle ou non.

On peut reprocher à cette méthode d'abord son manque de généralité : le problème a été traité dans le cas du réseau cubique simple qu'on ne rencontre dans aucun corps, les

⁽¹⁾ HAUTOT. *Bulletin de la Société Royale des Sc. de Liège*, décembre 1936.

⁽²⁾ MOTT, JONES and SKINNER. *Phys. Review*, 45 (1934), 379.

électrons dont le vecteur d'onde n'a pas la direction d'une des arêtes du cristal pouvant peut-être donner un résultat entièrement différent, et ensuite le fait que la fonction d'onde n'est qu'une approximation qui peut être assez mauvaise de la fonction réelle pour les électrons extérieurs.

On doit faire aux deux méthodes que nous venons d'exposer un reproche général, c'est qu'on y prend pour le niveau inférieur simplement la fonction d'onde de l'électron dans l'atome libre, alors que le théorème de Bloch indique que l'on doit écrire aussi bien cette fonction que celle de l'électron extérieur sous la forme :

$$\psi = u e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

3° *Méthode déduite de celle de Wigner, Seitz et Slater.* —

a) *Généralités.* — L'approximation de Wigner et Seitz n'a pas encore été appliquée à l'étude de l'émission des bandes X. C'est pourtant elle qui doit donner les meilleurs résultats possibles à l'heure actuelle. Je vais d'abord démontrer en me plaçant, pour plus de simplicité, dans le cas d'un cristal d'un des systèmes cubiques d'arête a , un résultat indépendant de cette méthode et déduit uniquement du théorème de F. Bloch.

D'après ce théorème les fonctions d'onde ψ et Φ de l'état initial et de l'état final de l'électron qui effectue la transition peuvent s'écrire :

$$(6') \quad \Phi = v_0 e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot \vec{r}}, \quad \psi = v_1 e^{2\pi i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}$$

avec :

$$k_0 = \frac{\vec{g}_0}{a}, \quad k_1 = \frac{\vec{g}_1}{a}$$

v_0 et v_1 étant périodiques peuvent s'écrire :

$$v_0 = \sum a_m e^{\frac{2\pi i}{a} \vec{m} \cdot \vec{r}}, \quad v_1 = \sum b_m e^{\frac{2\pi i}{a} \vec{n} \cdot \vec{r}},$$

$\vec{m}$ et $\vec{n}$ étant deux vecteurs de composantes entières ainsi que $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_0$.

Par raison de symétrie, les trois intégrales intervenant dans p , (équation (5)), donneront lieu aux mêmes calculs, il suffira donc d'en calculer une seule par exemple :

$$j = \int_v x \psi \Phi^* d\tau;$$

nous supposons que le cristal comprend G mailles élémentaires suivant chaque arête.

Je vais démontrer que dans le cas d'un métal, $\int_v x \psi \Phi^ d\tau$ est proportionnel à :*

$$\int_v \psi \frac{\partial \Phi^*}{\partial x} d\tau$$

ψ et Φ^* satisfont aux deux équations de Schrödinger :

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_1 - U) \psi = 0$$

$$\Delta \Phi^* + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_2 - U) \Phi^* = 0.$$

Multiplions respectivement ces deux équations par $x\Phi^*$ et par $x\psi$ et intégrons dans tout le cristal les deux membres de l'égalité obtenue, en soustrayant ces deux nouvelles équations.

On obtient :

$$(7) \quad \int_v (x\Phi^* \Delta \psi - x\psi \Delta \Phi^*) d\tau = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_2 - E_1) \int_v x\psi \Phi^* d\tau.$$

La première intégrale peut s'écrire :

$$\int_v [x\Phi^* \Delta \psi - \psi \Delta (x\Phi^*)] d\tau + 2 \int_v \psi \frac{\partial \Phi^*}{\partial x} d\tau = I_1 + I_2.$$

D'après le théorème de Green, I_1 peut se transformer en une intégrale étendue à la surface du cube limitant le cristal :

$$I_1 = \int \int \left(x\Phi^* \frac{d\psi}{dn} - x\psi \frac{d\Phi^*}{dn} - \psi \Phi^* \frac{dx}{dn} \right) d\sigma;$$

les dérivées étant les dérivées normales à la surface prises vers l'intérieur du cristal.

Or, nous avons vu que ψ a, ainsi que Φ^* , pour période les longueurs des arêtes du cristal. Par suite, si on juxtapose un certain nombre de cristaux, pour que ψ , Φ^* et leurs dérivées soient continus d'un cristal au suivant, il faut que les dérivées $\frac{d\psi}{dn}$ et $\frac{d\Phi^*}{dn}$ soient nulles à la surface du cristal.

Les deux premiers termes de I_1 sont donc nuls ; $\psi\Phi^*$ a la même valeur en deux points opposés de la surface, mais $\frac{dx}{dn}$ a en ces deux points des valeurs opposées ou toutes deux nulles, les termes de l'intégrale se détruisent donc deux à deux. Par suite $I_1 = 0$ ⁽¹⁾.

L'égalité (7) s'écrit donc :

$$\int_v x \psi \Phi^* d\tau = \frac{h^2}{4\pi^2 m(E_2 - E_1)} \int_v \psi \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} d\tau.$$

Or, Kronig ⁽²⁾ a montré que l'intégrale du second membre était nulle si $\vec{k}_1$ était différent de $\vec{k}_0$, ce qu'on vérifie immédiatement en remplaçant dans cette intégrale ψ et Φ par les valeurs (6), nous arrivons donc au résultat suivant : *la probabilité du passage d'un électron entre deux bandes d'énergie d'un cristal ne peut se faire qu'entre deux états ayant le même vecteur d'onde* ⁽³⁾.

Divisons maintenant le métal en polyèdres atomiques, soient u_0 et u_1 les fonctions confondues avec ψ et Φ à l'intérieur de polyèdre central P et nulles ailleurs. $u_0 = \Phi$ ou 0. D'après le théorème de Bloch, les valeurs de Φ et ψ à l'inté-

⁽¹⁾ On retrouve ce même résultat dans le cas d'un atome libre, mais par suite des conditions aux limites différentes, la démonstration n'est pas exactement la même.

⁽²⁾ L. de KRONIG. *Proc. Roy. Soc.*, **124** (1929), 409.

⁽³⁾ Ou, ce qui revient au même si on ne limite pas $\vec{k}$ au polyèdre central, entre 2 états dont les $\vec{k}$ diffèrent par un vecteur réciproque.

rieur d'un autre polyèdre atomique déduit du polyèdre central par la translation $\vec{n}a$ ($\vec{n}$ est un vecteur de composantes entières) seront $u_0 e^{2\pi i \vec{k}_0 \vec{n}a}$ et $u_1 e^{2\pi i \vec{k}_1 \vec{n}a}$. L'intégrale j peut ainsi se ramener à une somme d'intégrales effectuées dans le polyèdre central et devient, dans ce cas, en supposant qu'il y ait un polyèdre central, c'est-à-dire que G soit impair.

$$j = \int x \psi \Phi^* d\tau$$

$$+ \sum_{-\frac{G-1}{2}}^{\frac{G-1}{2}} (n_x) \sum_{-\frac{G-1}{2}}^{\frac{G-1}{2}} (n_y) \sum_{-\frac{G-1}{2}}^{\frac{G-1}{2}} (n_z) \left(\int_P (x + n_x a) v_1 v_0^* e^{2\pi i (\vec{k}_1 - \vec{k}_0) \vec{n}a} d\tau \right)$$

l'intégrale étant étendue uniquement au polyèdre central.

D'après le résultat démontré précédemment, seules sont différentes de zéro les intégrales correspondant à des vecteurs $(\vec{k}_1 - \vec{k}_0)$ nuls. Chacune de ces intégrales intervenant dans la sommation est ainsi répétée G fois, les termes en n_x et $-n_x$ se détruisent, de sorte que j peut s'écrire :

$$j = G^3 \int_P x v_1(\vec{k}_0) v_0^*(\vec{k}_0) d\tau = G^3 \int_P x u_1(\vec{k}_0) u_0^*(\vec{k}_0) d\tau.$$

d'après la définition de u_1 et u_0 .

En résumé, nous voyons que la probabilité de passage est proportionnelle à :

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} p = & \left| \int x u_1(\vec{k}_0) u_0^*(\vec{k}_0) d\tau \right|^2 + \left| \int_P y u_1(\vec{k}_0) u_0^*(\vec{k}_0) d\tau \right|^2 \\ & + \left| \int_P z u_1(\vec{k}_0) u_0^*(\vec{k}_0) d\tau \right|^2. \end{aligned} \right.$$

Choix de u_0 . — Le niveau auquel appartient l'électron de fonction d'onde u_0 étant un niveau profond de l'atome, on devrait prendre pour u_0 la fonction donnée par la méthode de F. Bloch. Mais cette fonction est à peu près égale à la fonction de l'atome libre, c'est celle-ci que je choisirai.

Choix de u_1 . — Pour obtenir la meilleure approximation possible, il faut prendre pour u_1 les fonctions de Slater pour chaque longueur et direction du vecteur k_1 . On n'obtient pas de cette façon de formule générale donnant les probabilités de passage en fonction de k_1 , mais des tableaux de nombres donnant cette probabilité pour certaines valeurs des composantes de k_1 et pour un métal donné. On peut cependant obtenir quelques résultats généraux sur la probabilité en prenant pour u_1 l'approximation utilisée par Wigner et Seitz :

$$u_1 = u e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}},$$

u étant la fonction correspondant à $k = 0$ (voir page 13).

b) *Calcul de l'intensité au début de la première zone (approximation de Wigner et Seitz).* — La probabilité de passage devient avec l'approximation précédente proportionnelle au carré de l'intégrale :

$$j = \int_{\text{P}} x u_0^*(r) u(r) e^{2\pi i (k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz.$$

1^{er} cas : bande K , L_1 ou M_1 (niveau final de symétrie s). — Comme l'ont montré Wigner et Seitz, et Slater, au début de la première zone la fonction correspondant à $k = 0$ a la symétrie d'une fonction s : si donc $k_x = k_y = k_z = 0$, l'intégrale est nulle puisque, si x est changé en $-x$, u_0 et u_1 ne changent pas, les éléments de l'intégrale se détruisent deux à deux. Pour cette même raison lorsque $\vec{k}$ n'est pas nul, l'intégrale se réduit à :

$$j = i \int_{\text{P}} x u_0^* u \sin 2\pi k_x x \times \cos 2\pi k_y y \times \cos 2\pi k_z z.$$

or, si nous nous plaçons au début de la première zone, $|\vec{k}|$ est petit, on peut donc développer les sinus et les cosinus et négliger les termes du développement des ordres supérieurs.

$$\begin{aligned}
 j = & 2\pi k_x \int_{\text{P}} x^2 u_0^* u d\tau - 4\pi^2 \left(\frac{k_y^2 + k_z^2}{2} \right) \int_{\text{P}} x(y^2 + z^2) u_0^* u d\tau \\
 & - i \frac{8\pi^3 k_x^3}{6} \int_{\text{P}} x^4 u_0^* u d\tau - i \frac{8\pi^3 k_y^2 k_x}{2} \int_{\text{P}} x^2 y^2 u_0^* u_1 d\tau \\
 & - i \frac{8\pi^3 k_z^2 k_x}{2} \int_{\text{P}} x^2 z^2 u_0^* u_1 d\tau.
 \end{aligned}$$

On voit en changeant x en $-x$ que la deuxième intégrale est nulle, soit S la première intégrale.

Pour voir *quelle est la valeur de l'approximation obtenue en ne prenant que le premier terme*, je vais calculer un ordre de grandeur des différentes intégrales intervenant dans l'expression de j , dans le cas particulier de l'aluminium. Je vais pour cela remplacer le polyèdre atomique par une sphère de même volume que le polyèdre; u_0 étant pratiquement nul à la surface du polyèdre, on fera ainsi une erreur négligeable. Pour l'aluminium : $R = 1,5 \cdot 10^{-8}$ cm.

En remplaçant $x, y, z, d\tau$ par leurs valeurs en coordonnées polaires, et en intégrant par rapport à φ et θ , on trouve, après un court calcul, que la somme des trois derniers termes de j peut s'écrire :

$$S_2 = \frac{16\pi^4}{15} k_x |\vec{k}|^2 \int_0^R r^6 u_0 u_1 dr,$$

alors que le premier terme devient dans les mêmes conditions :

$$S_1 = \frac{8\pi^3}{3} k_x \int_0^R r^4 u_0 u_1 dr.$$

On ne connaît pas exactement u_0, u_1 , mais on sait que u_0 peut se représenter en première approximation par une fonction de la forme $e^{-\alpha r}$. Pour l'aluminium, de nombre atomique 13, on obtient une fonction voisine de celle calculée numériquement par Hartree (1) pour Al^{+3} , si on prend $\alpha = 12,5$. u est très voisin de la fonction d'onde du niveau

(1) HARTREE. *Proc. Roy. Soc., A*, **151** (1935), 96.

dans l'atome libre (voir fig. 1) et peut être représenté en première approximation par la fonction d'onde M_1 d'un atome hydrogénoïde de nombre atomique 3, puisque l'aluminium a 3 électrons M . C'est-à-dire que :

$$u_1 = e - \frac{3r}{r_0} \left[27 - 18 \times \frac{3r}{r_0} \times 2 \left(\frac{3r}{r_0} \right)^2 \right] e^{-\frac{r}{r_0}};$$

r_0 étant le rayon de l'orbite K de l'atome d'hydrogène.

En prenant comme unité de longueur l'Angström, on trouve, après avoir calculé numériquement les intégrales S_2 et S_1 qui se ramènent à des intégrales classiques de la forme $\int r^n e^r dr$, que :

$$S_2 \approx \frac{16\pi^4}{15} k_x |\vec{k}|^2 \times 4,6 \cdot 10^{-7}$$

$$S_1 \approx \frac{8\pi^2}{3} k_x \times 2,7 \cdot 10^{-5}$$

d'où :

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{2\pi^2}{5} |\vec{k}|^2 \times 1,7 \cdot 10^{-2};$$

on verra plus loin (page 54) que la plus petite valeur de $|\vec{k}|$ correspondant à la limite de la première zone de Brillouin est :

$$|\vec{k}| = \frac{\sqrt{3}}{2a} = \frac{\sqrt{3}}{2 \times 4,06}.$$

Pour cette valeur de $|\vec{k}|$:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{2\pi^2}{5} \times \frac{3}{4,406^2} \times 1,7 \cdot 10^{-2} \approx \frac{3}{1000}.$$

Or, l'approximation de Wigner et Seitz qui a servi de base au calcul de j ne peut être valable que lorsque $\vec{k}$ n'a pas son extrémité trop voisine de la limite de la première zone, c'est-à-dire lorsque : $|\vec{k}| < \frac{\sqrt{3}}{2a}$. Donc tant que l'approximation de Wigner et Seitz est valable, la valeur

de j est donnée à quelques millièmes près par $j = S_1$ (premier terme du développement).

La probabilité de passage totale étant la somme des carrés de j et des deux intégrales semblables obtenues en remplaçant x par y puis par z , on trouve que :

$$p = a |\vec{k}|^2.$$

Nous savons que l'énergie E est reliée à k par la relation :

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2,$$

V_0 étant l'énergie minima de la zone.

Or, l'intensité émise est $I = N(E) \cdot p(E)$ avec $N(E)$ proportionnel à $(E - V_0)^{\frac{1}{2}}$ (p. 15 et 20), les niveaux inférieurs K ou L ne sont élargis que d'une fraction d'électrons-volt ($2 \cdot 10^{-19}$ dans le cas du sodium) ⁽¹⁾, de sorte qu'on peut considérer leur énergie comme ayant une valeur bien déterminée : E' ; l'énergie du quantum émis est : $W = E - E'$; $W_0 = V_0 - E'$ est l'énergie du quantum donnant le début de la bande, d'où :

$$E - V_0 = (W - W_0).$$

Donc :

$$I = C(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$$

2^e cas : bande $L_{II, III}$ ou $M_{II, III}$, niveau final de symétrie p). — u_1 a toujours la symétrie sphérique mais u_0 a maintenant la symétrie d'une fonction p , c'est-à-dire la symétrie d'une combinaison linéaire des trois fonctions :

$$xf(r), \quad yf(r), \quad zf(r).$$

En tenant compte des intégrales dont les éléments se

(1) SOMMERFELD et BETHE. *Handbuch der Physik*, 24 (2), 398.

détruisent deux à deux lorsqu'on change x en $-x$ ou y en $-y$ ou z en $-z$ on arrive au résultat suivant :

$$P = a' + b' \times |k|^2.$$

Comme précédemment, les termes supérieurs du développement en série sont négligeables. D'où :

$$I = C(E - V_0)^{\frac{1}{2}}$$

$$I = C(W - W_0)^{\frac{1}{2}}$$

3^e cas : bande $M_{IV, v}$. — L'application du même mode de calcul au cas où u a la symétrie d , conduit à un résultat analogue à celui obtenu pour une bande K, étant bien entendu que l'on ne peut espérer obtenir une bonne approximation pour une bande M que dans le cas où les niveaux M sont assez profonds, c'est-à-dire pour les métaux très lourds.

On voit donc qu'on généralise *quelle que soit la direction du vecteur d'onde* le résultat déjà obtenu par Jones Mott et Skinner dans le cas très particulier d'un système simplement cubique où l'électron a son mouvement dirigé suivant l'une des arêtes du cristal.

Ce résultat est d'ailleurs semblable à celui que donnait la théorie des électrons libres en première approximation, les coefficients a et a' étant toutefois très différents. Cela tient au fait que la fonction d'onde d'un électron libre s'obtient en faisant $u = C^{te}$; or, une constante a manifestement la symétrie sphérique de même que la vraie fonction. Le fait que la théorie des électrons libres semble donner un résultat correct en première approximation tient donc à deux choses : d'abord l'expression de l'énergie donnée par cette théorie est exacte en première approximation, ensuite, la fonction d'onde, quoique de forme tout à fait fautive, a la même symétrie au début de la zone que la fonction correcte et c'est la *symétrie seule* qui intervient pour déterminer *non la gran-*

deur mais l'allure de la variation de l'intensité en fonction de k .

c) *Emploi de l'approximation de Slater.* — La méthode de Slater ⁽¹⁾ a été employée pour calculer la fonction d'onde par Slater lui-même dans le cas du sodium, par Millmann ⁽²⁾ dans le cas du lithium et par Krutter ⁽³⁾ dans le cas du cuivre. Les deux premiers métaux cristallisent dans le système cubique à corps centré, le cuivre dans le système cubique à faces centrées. Les résultats expérimentaux que j'ai obtenus se rapportent à des métaux cristallisant dans le système cubique à faces centrées, le système hexagonal compact, ou le système du type diamant. Je me placerai donc pour utiliser la méthode de Slater dans le cas du réseau cubique à faces centrées et m'appuierai pour cela sur les résultats obtenus par Krutter.

Le polyèdre atomique a sa surface formée de 12 losanges égaux et situés à égale distance du centre du polyèdre. En écrivant les conditions déduites du théorème de Félix Bloch pour le milieu de ces faces, nous obtiendrons 12 conditions pour les 6 paires formées par les faces opposées (une condition pour chaque paire due au raccordement des fonctions d'onde entre les différents polyèdres, et une due au raccordement des dérivées); nous devons donc prendre pour la fonction ψ une combinaison linéaire de 12 solutions de l'équation de Schrödinger de la forme $u_n(\theta, \varphi)f(r)$, $u_n(\theta, \varphi)$ étant un harmonique sphérique; Krutter prend l'harmonique de symétrie s , les trois de symétrie p : $\frac{x}{r}$, $\frac{y}{r}$, $\frac{z}{r}$, les cinq de symétrie d :

$$\frac{xy}{r^2}, \frac{yz}{r^2}, \frac{zx}{r^2}, \frac{3x^2 - r^2}{r^2}, \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

et arbitrairement trois des sept possibles de symétrie f .

(1) SLATER. *Physical Review*, **45** (1934), 794.

(2) MILLMANN. *Phys. Rev.*, **47** (1935), 286.

(3) KRUTTER. *Phys. Rev.*, **48** (1935), 664.

Appelons s, p, d, f les parties des solutions de l'équation de Schrödinger qui correspondent à ces fonctions et ne dépendent que de la distance r du point à l'origine. On a dans ces conditions :

$$\begin{aligned} u_1 = & As + 2(Bxy + Cz(y-x) + Dz(x+z) + E(z^2 - r^2) \\ & + F(x^2 - y^2) \frac{d}{r^2} + i\sqrt{2}[(G(x+y) + H(x-y) + Iz) \frac{p}{r} \\ & + 2[Qz(x^2 - y^2) + S(xy^2 - xz^2 + yx^2 - yz^2)] \frac{d}{r^2} \\ & + T(xy^2 - xz^2 - yx^2 + yz^2)] \frac{f}{r^3}]. \end{aligned}$$

La probabilité de passage pour une bande K ou L se déduit aisément de la formule (8).

Bande K : le niveau final a la symétrie s . En changeant x en $-x$, y en $-y$ et en z en $-z$, on voit qu'un certain nombre d'intégrales ont leurs éléments qui se détruisent deux à deux. On obtient ainsi :

$$p \text{ prop. à } \left(\frac{G^2 + H^2}{2} + I^2 \right) \times \int_P \frac{x^2 p u_0^*}{r} d\tau,$$

les trois intégrales :

$$\int_P \frac{x^2 p u_0^*}{r} d\tau, \quad \int_P \frac{y^2 p u_0^*}{r} d\tau, \quad \int_P \frac{z^2 p u_0^*}{r} d\tau$$

étant égales par raison de symétrie.

Bande L_{II, III} : soient $xf(r)$, $yf(r)$, $zf(r)$ les trois fonctions du niveau L_{II, III}, on trouve alors, en prenant pour probabilité la somme des probabilités obtenues avec chacune de ces fonctions, que la probabilité de passage totale est une fonction quadratique homogène qu'il est inutile d'explicitier de A, B, C, D, E, F, dont les coefficients sont des fonctions numériques des intégrales :

$$\int_P x^2 s f(r) d\tau, \quad \int_P x^2 y^2 d.f(r) d\tau \dots$$

Dans l'écriture des conditions aux limites qui sont satis-

faites aux points milieux des faces du polyèdre central, k intervient sous la forme des quantités suivantes : K, L, M, N, O, P qui sont de la forme $\text{tg} (\alpha k_x + \beta k_y + \gamma k_z) \frac{\pi a}{2}$; a est l'arête du cube et α, β, γ sont respectivement égaux à 110, 1-10, 101, 10-1, 011, 01-1. Par exemple $K = \text{tg} \frac{\pi a}{2} (k_x + k_y)$. On obtient, en écrivant les conditions aux limites un système de 12 équations homogènes à 12 inconnues, A, B , etc., où interviennent K, L , etc., et les valeurs de s, p, d, f et de leurs dérivées au milieu des faces. Ces équations ne sont facilement résolubles que lorsque $\vec{k}$ est dirigé suivant des droites privilégiées. J'examinerai ce qui se passe lorsque $\vec{k}$ est placé suivant les directions 111 ou 100.

Lorsqu'on se trouve dans le cas d'un métal qui n'est pas un métal de transition, les différentes couches K, L, M sont bien séparées les unes des autres, les fonctions s, p, d, f qui interviennent dans ce calcul, appartiennent à la même couche électronique ; le début de la première zone correspond à la valeur de l'énergie pour laquelle $s' = 0$ à la surface du polyèdre atomique, ainsi que l'ont montré Wigner et Seitz. On se trouve alors dans le type de résolution du système d'équation que Krutter a appelé « Classe V ». Dans les calculs de Krutter qu'il a appliqués au cas du cuivre, cette solution correspondait à la cinquième zone du fait que les fonctions a utilisées provenaient de la couche M tandis que les fonctions s et p provenaient de la couche N . Les calculs algébriques de Krutter sont entièrement valables dans notre cas, seule la dénomination des zones change. Dans ce qui suit, les lettres s, p, d, f et s', p', d', f' désigneront les valeurs des fonctions et de leurs dérivées au milieu des faces du polyèdre atomique.

Je rappellerai d'abord les systèmes d'équation obtenus par Krutter pour les deux directions choisies.

Pour la direction 100 il trouve :

$$u_1 = As + 2E(y^2 + z^2 - 2x^2) \frac{d}{r^3} + 2i\sqrt{2}Gx \frac{p}{r}$$

avec :

$$K^2 = - \frac{3s'pd'}{p'(s'd + 2d's)} \quad (1);$$

on a alors :

$$K = L = M = N; O = P = 0.$$

Le système des équations, exprimant les conditions aux limites, se réduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} K(As - 2Ed) - 2Gp = 0, \\ As' - 2Ed' + 2KGp' = 0, \\ As' + 4Ed' = 0, \\ 3E = -F, \\ G = H \end{array} \right.$$

les autres coefficients étant nuls.

Pour pouvoir calculer la probabilité de passage d'un électron sur une couche intérieure, il est nécessaire de connaître, en vraie grandeur, les coefficients A, B, C, etc., c'est-à-dire qu'il faut normaliser la fonction ψ dans tout le cristal. Cette condition donne, dans le cas qui nous occupe, une relation de la forme :

$$\alpha\Lambda^2 + \beta E^2 + \gamma G^2 = 1,$$

α, β, γ étant des fonctions linéaires numériques des intégrales

$$\int_P s^2 d\tau, \quad \int_P \frac{x^2 p^2}{r^2} d\tau;$$

par exemple :

$$\alpha = G^3 \int_P s^2 d\tau.$$

En tenant compte de la valeur de K^2 , on obtient :

(1) Par suite d'une faute d'impression dans le mémoire de Krutter, le facteur z a été oublié au dénominateur.

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \pm \frac{1}{\sqrt{\alpha + \beta \frac{s'^2}{16d'^2} - \gamma \frac{3s'(s'd + 2d's)}{16pd'p'}}} \\ E = -\frac{As'}{4d'} \\ G = -\frac{3As'}{4Kp} \end{array} \right.$$

Pour la direction III, Krutter a obtenu les équations suivantes :

$$u = As + 2B(yx + xz + yz) + i\sqrt{2}G(x + y + z)\frac{p}{r}$$

avec :

$$K^2 = -\frac{2s'pd'}{p'(s'd + d's)}$$

$$K = M = O, \quad L = N = P = o,$$

le système d'équation aux limites se réduit à :

$$K(As + Bd) - 2Gp = o,$$

$$As' + Bd' - 2KGp' = o,$$

$$As' - Bd' = o,$$

$$B = D,$$

$$G = I,$$

les autres coefficients étant nuls.

La condition de normalisation donne de même une relation de la forme :

$$\alpha'A^2 + \beta'B^2 + \gamma'G^2 = 1.$$

On obtient alors :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = \pm \frac{1}{\sqrt{\alpha + \beta' \frac{s'^2}{d'^2} - \gamma' s' \frac{(s'd + d's)}{2p'pd}}} \\ B = A \frac{s'}{d'} \\ G = \frac{As'}{Kp'} \end{array} \right.$$

Examinons maintenant ce qu'est la probabilité de passage au début de la première zone (k petit); s' et K sont très petits :

dans ces conditions, si on développe toutes les quantités figurant dans les expressions de A, B, etc., en série par rapport à s' : s , p , d , p' , d' peuvent s'écrire sous la forme :

$$a_0 + a_1 s' + \dots$$

D'où le développement :

$$K^2 = bs' + \dots$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{a}} + c_1 s' + \dots = \frac{1}{\sqrt{a}} + d_1 K^2 + \dots$$

$$G = \sqrt{s'}(e_0 + e_1 s' + \dots) = k(f_0 + f_1 K^2 + \dots),$$

b_1 , c_1 , d_1 , e_1 , etc., étant des constantes. Ces formes de développement sont d'ailleurs valables aussi bien pour la direction 111 que pour la direction 100, seules les valeurs numériques des coefficients changent. D'après les résultats obtenus précédemment, la probabilité de passage pour une raie K est proportionnelle à $\left(\frac{G^2 + H^2}{2} + I^2 \right)$, c'est-à-dire que pour chacune des directions la probabilité de passage est proportionnelle à :

$$K^2 + C^{\text{te}} K^4 + \dots;$$

or : $K = 2\pi k$ pour la direction 100

et : $K = \frac{4\pi k}{\sqrt{3}}$ pour la direction 111;

d'où : $p \text{ prop. à } k^2 + C^{\text{te}} k^4$,

ce qui est le résultat déjà trouvé pour une direction quelconque à l'aide de l'approximation de Wigner et Seitz.

L'extrémité supérieure de la zone correspond pour chacune des deux directions étudiées à $K = \infty$. En effet, l'extrémité de $\vec{k}$ est sur la surface limitant la première zone pour la direction 100 lorsque $k_y = 0$ et $k_x = \frac{1}{a}$, et pour la direction 111 lorsque $k_x = k_y = 0$ (voir la forme de la zone figure 9).

Direction 100. — Supposons d'abord $\vec{k}$ disposé sui-

vant la direction 100 : K sera infini lorsque $p' = 0$ ou $s'd + 2d's = 0$. Celle de ces alternatives correspondant à la plus petite énergie donnera l'extrémité de la première zone, l'autre correspondra au début d'une zone suivante.

1^{er} cas : $p' = 0$. On voit immédiatement d'après les équations (10) qui donnent les valeurs de A et de E que $A = E = 0$.

Pour savoir ce qui se passe *au voisinage de l'extrémité de la zone* cherchons le développement des divers coefficients en fonction de p' . On obtient immédiatement d'après (10) des expressions de la forme :

$$A = \sqrt{p'}(a_1 p' + \dots),$$

$$\frac{1}{K} = \sqrt{p'}(b_0 + b_2 p' \dots),$$

$$G = H = G_0 + G_1 p' + \dots,$$

$$E = \sqrt{p'}(e_0 + e_1 p' + \dots),$$

a_1, b_0, G_0 , étant des constantes que l'on peut calculer.

Prenons maintenant comme infiniment petit $\left(\frac{1}{a} - k_x\right)$:

$$K = \operatorname{tg} \frac{\pi a}{2} k_x = \frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\pi a}{2} \left(\frac{1}{a} - k_x\right)}$$

d'où :

$$\frac{1}{K} = \frac{\pi a}{2} \left(\frac{1}{a} - k_x\right) + \dots$$

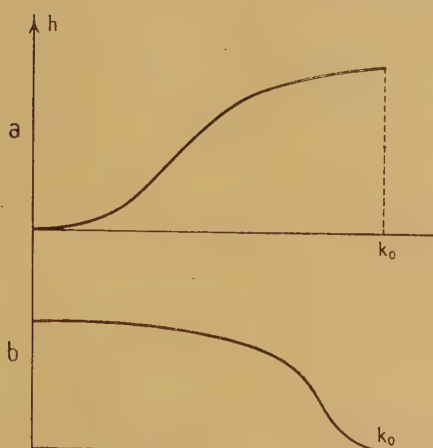
p' est donc proportionnel à $\left(\frac{1}{a} - k_x\right)^2$ aux termes d'ordres supérieurs près. La probabilité de passage est donc d'après les résultats obtenus précédemment, et en négligeant les termes d'ordres supérieurs :

1° Pour une raie K : proportionnelle à G_0^2 , c'est-à-dire constante;

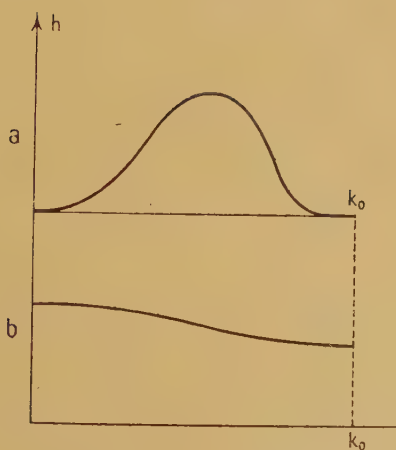
2° Pour une raie $L_{II, III}$, proportionnelle à p' , c'est-à-dire à :

$$\left(\frac{1}{a} - k_x\right)^2.$$

L'allure de la probabilité de passage dans ces cas est

Fig. 2. — $p' = 0$

a) raie K;

b) raie $L_{II, III}$.Fig. 2'. $s'd + 2ds' = 0$

a) raie K;

b) raie $L_{II, III}$.

représentée dans la figure 3, en fonction de k , la limite de la zone y est indiquée par la lettre k_0 .

2^e cas : $2sd' + ds' = 0$. — A et E sont différents de zéro, G par contre est nul. Cherchons comme précédemment les développements de ces coefficients en fonction de $\left(\frac{1}{a} - k_x\right)$ considéré comme infiniment petit du premier ordre; on obtient aisément des expressions de la forme :

$$A = A_0 + A_1 \left(\frac{1}{a} - k_x\right) + \dots$$

$$E = E_0 + \dots$$

$$G = G_0 \left(\frac{1}{a} - k_x\right) + \dots$$

A_0, A, E_0, G_0 etc., étant des constantes que l'on peut calculer.

La probabilité de passage est donc en négligeant les termes d'ordre supérieurs :

1^o pour une raie K : proportionnelle à $\left(\frac{1}{a} - k_x\right)^2$;

2^o pour une raie $L_{II, III}$: une constante aux termes d'ordres supérieurs près.

Cette probabilité est représentée dans la figure 2 où k_0 désigne le vecteur d'onde correspondant à la limite de la zone : $k_0 = \frac{1}{a}$.

Direction III. — K sera infini lorsque $p' = 0$, ou lorsque $s'd + d's = 0$, l'extrémité de la zone est donnée par celle de ces deux possibilités correspondant à la plus petite énergie. On arrive très simplement à l'aide du système (11) par la même méthode que précédemment, à des résultats qui s'écrivent formellement dans le cas où $p' = 0$ de la même façon que dans le cas $p' = 0$ de la direction 100, et dans le cas $s'd + d's = 0$ de la même façon que dans le cas $s'd + 2d's = 0$ précédent, seuls les coefficients ont des valeurs numériques différentes, on doit remplacer dans les formules obtenues

$\frac{1}{a} - k_x$ par $\left(\frac{\sqrt{3}}{2a} - |\vec{k}| \right)$, puisque l'extrémité de la zone

correspond pour la direction 111 à une valeur de $|\vec{k}|$ égale à $\frac{\sqrt{3}}{2a}$. Les courbes donnant la probabilité en fonction de $|\vec{k}|$ sont donc, à l'échelle des ordonnées près, qui est multipliée par $\frac{\sqrt{3}}{2}$, analogues aux courbes de la figure 2 et 2'; k_0 y représente maintenant $\frac{\sqrt{3}}{2a}$.

On pourrait évidemment essayer de faire un calcul analogue, qui serait beaucoup plus long, pour d'autres directions; ce calcul est en général impossible à faire algébriquement par suite de sa complication, il ne peut se faire qu'en prenant un cas numérique particulier.

Nous voyons sur les deux exemples simples choisis, que, même pour des directions bien déterminées on ne peut en général donner la valeur de la probabilité, puisqu'on ne sait pas comment sont placées les unes par rapport aux autres les énergies correspondant à $p'=0$, $sd'=0$ et $s'd + 2d's=0$. Pour un même corps, la probabilité peut avoir la même allure en fonction de $\vec{k}$, que $\vec{k}$ soit dirigé suivant la direction 100 ou la direction 111, ou une allure tout à fait différente pour chacune de ces directions. Il en sera évidemment de même pour les autres directions. *On ne pourra donc donner la probabilité en fonction du vecteur d'onde que lorsqu'on aura résolu toutes les équations numériquement pour un métal déterminé.* On peut s'attendre toutefois, pour une direction du vecteur d'onde donné et en appelant $\vec{k}_0$ le vecteur d'onde correspondant à l'extrémité de la zone, à avoir des courbes donnant la probabilité de passage en fonction de la longueur de $\vec{k}$ d'allures comprises entre celles des courbes de la figure 3 et de la figure 4, certains métaux pouvant avoir des courbes analogues, quelle que soit la direction de $\vec{k}$, à une seule de ces courbes. On pourrait faire les mêmes calculs avec les autres types de réseaux. J'ai fait le calcul dans le cas du réseau cubique à corps centré, les résul-

tats, que je ne développerai pas ici, sont semblables qualitativement à ceux obtenus ci-dessus. On voit que l'on ne peut espérer donner en général *a priori* la répartition de l'intensité à l'intérieur des bandes X d'émission; un long calcul numérique détaillé est nécessaire pour chaque métal particulier.

4. **Récapitulation des résultats obtenus.** — *Au début de la première zone, l'intensité émise est proportionnelle à :*

$$(W - W_0)^{\frac{3}{2}} \text{ pour une raie K}$$

et à :

$$(W - W_0)^{\frac{1}{2}} \text{ pour une raie L}_{II, III},$$

W désignant l'énergie du quantum émis et W_0 l'énergie correspondant au début de la bande.

Ces formules sont valables tant que l'approximation de Wigner et Seitz $\psi = ue^{2\pi ikr}$ est valable, c'est-à-dire dans le cas des métaux pour la plus grande partie de la première zone. Nous verrons plus loin que c'est le cas du magnésium, de l'aluminium et du silicium. On ne peut prévoir sans un calcul numérique détaillé appliqué à chaque cas particulier quelle est l'intensité à la limite de la première zone ainsi que dans les zones suivantes. Dans le cas du zinc, du cuivre, du nickel et du cobalt, plusieurs bandes d'énergie dues à des zones différentes se recouvrent et on ne peut rien dire *a priori* sur la forme de la bande.

Comme on l'a vu précédemment, l'énergie des électrons, pour la plus grande partie de la première zone est donnée par la formule :

$$E = E_0 + \frac{h^2}{2m} |\vec{k}|^2,$$

que j'appellerai la formule des électrons libres. Cette formule ne donne sûrement plus l'énergie à la limite des zones, mais

on peut penser qu'elle donnera en première approximation, si on y remplace $|\vec{k}|$ par une valeur correspondant à la limite d'une zone, une valeur de l'énergie autour de laquelle l'influence de cette zone se fera profondément sentir. Cette formule est en effet valable pour les métaux lorsque $|\vec{k}|$ est voisin de zéro comme l'ont montré Wigner et Seitz, et, lorsque $\vec{k}$ est très grand (électrons de grande énergie cinétique), puisque c'est sur elle qu'est basée la théorie, très bien vérifiée expérimentalement, de la diffraction électronique et de la formule de Bragg. On peut donc s'attendre à ce qu'elle donne approximativement les énergies E_1 et E_2 , etc., correspondant à la limite des zones. *Par conséquent on doit avoir une irrégularité dans la répartition de l'intensité des bandes d'émission X , à des distances de l'extrémité inférieure de la bande, désignée par (E_0) , égales à $(E_1 - E_0)$ électron-volts, $(E_2 - E_0)$, etc.*

Les renseignements théoriques que l'on pourra obtenir à partir de là, en plus de la répartition de l'intensité au début de la bande seront donc les suivants.

1° *Largeur de la bande.* — Si n est le nombre d'électrons par atome, situés dans la couche extérieure, la formule (4) déduite de la formule électrons libres donne :

$$(13) \quad W_m - W_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi\nu a} \right)^{\frac{2}{3}};$$

le nombre d'électrons tombant pour cette valeur de l'énergie brusquement à zéro, la bande aura un *bord net* du côté des courtes longueurs d'onde. Cette formule néglige l'influence des zones de Brillouin; elle suppose en particulier que la limite d'une zone n'est pas voisine de W_m . Elle suppose aussi que les états occupés par des électrons sont représentés dans l'espace des vecteurs $\vec{k}$ par tous points situés à l'intérieur d'une sphère.

2° *Position des irrégularités dues à la limite des zones.* — Désignons par b la distance du point central d'un cristal

à un des plans du réseau réciproque contruit à partir de ce point et dont le facteur de structure est différent de zéro. Ce plan limitera une zone, l'influence de cette face limitant la zone se produira d'abord sur le vecteur d'onde perpendiculaire à ce plan lorsque $|\vec{k}| = b$. Cette influence ne se fera sentir pour les autres directions que pour des valeurs de $|\vec{k}|$ supérieures à b et cessera de se produire lorsque $\vec{k}$ sera dirigé vers le point de cette face, le plus éloigné de l'origine, et égal à la distance c de ce point à l'origine. Il y aura donc en première approximation une irrégularité dans la courbe donnant l'intensité émise en fonction de l'énergie à des distances du début de la bande données par la formule des électrons libres et comprises entre :

$$(14) \quad W - W_0 = \frac{\hbar^2 b^2}{2m} = 1,54 \cdot 10^{-14} b^2 \text{ électron-volts,}$$

et :

$$(14') \quad W - W_0 = \frac{\hbar^2 c^2}{2m} = 1,54 \cdot 10^{-14} c^2 \text{ électron-volts,}$$

les distances b et c doivent se calculer pour chaque réseau métallique, c'est ce que j'ai fait au chapitre III pour chacun des métaux que j'ai étudiés expérimentalement.

Lorsque les électrons remplissent complètement la zone, la largeur de la bande n'est plus donnée par la formule (13), mais le nombre d'électrons décroîtra à partir de la valeur de l'énergie donnée par la formule (14) et ne deviendra nul que pour la valeur de l'énergie donnée par la formule (14') où c représente la plus grande distance d'un point de la zone à l'origine. La courbe n'aura donc pas un bord net (c'est le cas du silicium).

DEUXIÈME PARTIE

Méthode expérimentale employée.

Le but de ce travail étant d'étudier la répartition de l'intensité émise à l'intérieur d'une bande d'émission X, il me fallait d'abord obtenir un cliché du spectre d'émission, étudié à l'aide d'un spectrographe, et ensuite déduire de ce cliché la valeur de l'intensité émise pour chaque longueur d'onde, à l'aide de l'enregistrement microphotométrique et de la courbe d'étalonnage des films employés.

La marche d'une expérience peut donc se scinder en trois parties entièrement distinctes :

1^e Utilisation du spectrographe ;

2^e Emploi du microphotomètre ;

3^e Etalonnage des films et obtention de la courbe de répartition de l'intensité en fonction de la longueur d'onde.

Dans ce qui suit, je vais donner quelques détails sur la marche de ces différentes expériences et la description des appareils employés.

1. Le spectrographe. — 1^o *Principe.* — Pour étudier les spectres émis dans la région de 6 à 20 Å, il est nécessaire d'utiliser un spectrographe à vide pour les deux raisons suivantes : d'une part, l'air est déjà absorbant pour ces rayons et d'autre part, il est impossible de trouver un corps suffisamment transparent à ces radiations qui puisse séparer, de l'atmosphère ambiante, le tube à rayons X, où doit régner un vide poussé. J'ai rejeté les spectrographes à cristal tournant des modèles déjà existants, car il est extrêmement diffi-

cile d'obtenir un mouvement suffisamment doux et régulier du cristal, la moindre variation dans le mouvement pouvant faire apparaître une irrégularité à l'intérieur des bandes d'émission, irrégularité qu'on pourrait croire due à la structure même de la bande. Un tel spectrographe serait de plus inutilisable pour l'étude du spectre d'émission de l'aluminium liquide qui demande des poses très courtes, le tube à rayons X fonctionnant souvent, dans ce cas, de façon irrégulière. La méthode du cristal courbé utilisé par transmission étant exempte de ces inconvénients, c'est elle que j'ai choisie. Elle a de plus l'avantage d'une grande luminosité, et par suite permet d'opérer avec des temps de pose très courts.

La méthode du cristal courbé a été utilisée, pour la première fois par Johann ⁽¹⁾ dans le cas de la réflexion. Mlle Cauchois ⁽²⁾ l'a employée par transmission pour des courtes longueurs d'onde et a étudié en détail ses caractéristiques géométriques. J'en rappellerai simplement le principe, en renvoyant, pour les discussions géométriques, aux mémoires de Mlle Cauchois et de Sandstrom ⁽³⁾.

Soit ACB un cristal courbé suivant un cercle de centre O (figure 3). Les rayons tombant sur des points quelconques M ou M' du cristal sous l'angle de Bragg, donnent des rayons réfléchis qui viennent tous passer aux environs d'un point F du cercle de Rowland de diamètre PC, de sorte que tous les rayons X formant un faisceau divergent et tombant sur le cristal sous l'angle de Bragg sont focalisés en un point du cercle de Rowland, la focalisation étant d'autant meilleure qu'on se trouve plus près du point P. Pour avoir des raies d'un spectre X, qu'on photographiera sur un film placé le long du cercle de Rowland, il suffira de placer en SS',

(1) JOHANN. *Zeitschrift für Physik*, **62** (1931), 185.

(2) CAUCHOIS. *Annales de Physique*, **1** (1934), 215.

(3) SANDSTROM. *Nova Acta Regioe Societatis Upsalensis*, [4], **9**, n° 11 (1935).

par exemple, une source large ; chaque point de la source émettra un rayon qui tombera sous l'angle de Bragg, sur le cristal, pour une longueur d'onde donnée, si celui-ci est suffisamment large.

Johansson a proposé une méthode permettant théoriquement d'éviter le défaut de focalisation : le cristal est d'abord taillé à un rayon double de celui du cercle de Rowland et courbé ensuite suivant ce cercle ; mais malheureusement un petit nombre de cristaux peuvent seuls supporter à la fois la taille et la courbure, et en particulier, les cristaux permettant l'étude des grandes longueurs d'onde : le mica et le gypse ne peuvent subir ce traitement. D'ailleurs, même dans les cas favorables, les défauts de taille du cristal donnent souvent un élargissement des raies comparable à celui qui vient du défaut de focalisation de la méthode de Johann.

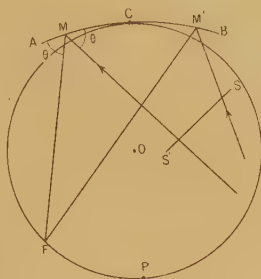


Fig. 3.

2° *Description de l'appareil.* — Le spectrographe a été entièrement construit au laboratoire par M. Jacquemart, préparateur-technicien, avec la plus grande habileté. Je le remercie vivement du soin qu'il a apporté à la réalisation de cet appareil. J'ai utilisé un spectrographe de 20 cm. de rayon.

Il suffit pour obtenir un tel spectrographe de mettre à l'intérieur d'un récipient où l'on puisse faire un vide poussé un cristal courbé et un châssis photographique placé suivant le cercle de Rowland du cristal. Le tube à rayon X doit être à l'intérieur du récipient : il est composé de deux parties ; l'anode qui est fixée à l'aide d'un tube de porcelaine au plateau inférieur, et la cathode qui est fixée, sans isolement, au plateau supérieur. Des modèles analogues de spectro-

graphes ont déjà été réalisés dans ces dernières années à Upsala au laboratoire du professeur Siegbahn et décrits par ses élèves ou par lui ⁽¹⁾.

Je donnerai simplement quelques particularités de mon spectrographe : le récipient a 50 cm. de diamètre, le châssis et le porte-cristal sont fixés sur un plateau dressé et mobile reposant sur le fond du récipient par quatre petits pieds ; tous deux sont mobiles et peuvent être remis exactement en place lorsqu'on vient les coincer contre de petites équerres fixées, après réglage, sur le plateau. Le porte-cristal est percé d'un trou de 1 cm. sur 1 cm., et est formé simplement de 2 surfaces s'appliquant l'une sur l'autre et tournées au rayon convenable. On presse le cristal entre les deux à l'aide de quatre vis.

Le tube à rayons X est entièrement entouré d'un cylindre métallique fixé sur le fond du récipient et destiné à empêcher la lumière du filament de passer dans le spectrographe et à permettre un vide plus poussé dans le tube à rayons X. Le cylindre est percé d'une fente de 20 mm. de long et 1 mm. 50 de large située entre l'anode et le cristal. En avant de cette fente se trouve une feuille d'aluminium de 0 μ 5 qui laisse passer les rayons X et arrête la lumière. La cathode est en général une cathode de Wehnelt de 20 mm. de long. Il y a une distance de 10 mm. entre l'anode et la cathode. Le filament est entouré d'une gaine métallique terminée par un plateau horizontal percé d'une fente dans laquelle le filament vient se loger. De cette façon l'anode est bombardée de manière bien homogène suivant un segment de droite très mince parallèle au filament et ayant pour longueur environ la longueur du filament.

L'anode qui est refroidie, comme la cathode, par une circulation d'eau comporte une rainure dans laquelle on peut

⁽¹⁾ Voir SANDSTRÖM, *loc. cit.* et KARLSONN und SIEGBAHN. *Zeits. für Physik*, 88 (1934), 75.

venir coïncider différents corps dont on désire étudier les spectres. Ce dispositif m'a été particulièrement utile pour l'étude de l'aluminium liquide où j'étais obligé de coïncider sur l'anode un petit creuset en graphite contenant l'aluminium fondu. Le vide était fait à l'aide d'une pompe Holweck à grand débit.

3° *Emploi du spectrographe.* — Les cristaux que j'ai utilisés ont été les cristaux de mica, de gypse et de quartz. J'ai employé le mica le plus souvent.

Il est nécessaire de choisir un cristal dont la surface soit aussi parfaite que possible. Le cristal est courbé en contrôlant l'opération à l'aide de l'image géométrique d'une droite mince parallèle à l'arête du cylindre de courbure, image qui doit être très fine. Les cristaux qui ne réussissent pas à donner une telle image sont rejetés. Même parmi ces cristaux il arrive qu'il y en ait qui donnent de mauvais spectres : le seul contrôle possible est de faire quelques clichés de raies K de métaux assez lourds, dans les ordres supérieurs. Les raies ne doivent pas avoir une largeur excédant 3 à 4 centièmes de millimètre. Le réglage de l'appareil se fait très simplement à l'aide d'un compas formé d'un axe vertical fixe, d'un bras horizontal et d'une pointe pouvant glisser sur ce bras. On règle le compas de façon que son rayon soit exactement la moitié de celui du cristal : il suffit d'amener le châssis sur le cercle ainsi matérialisé.

Une fois l'appareil réglé et un film placé dans le châssis, il est nécessaire de faire le vide et de laisser constamment marcher les pompes pendant plusieurs heures. Il est en effet indispensable d'avoir un très bon vide, de l'ordre de 10^{-5} mm. de mercure, sans cela, l'anode se salit très rapidement pendant la pose et on ne sait plus si les raies obtenues sont celles du métal pur, ou d'un composé de ce métal. Lorsque le vide est suffisant, on chauffe le filament et on met la tension. Le filament était chauffé par un transformateur de 6 volts donnant un courant de l'ordre de 5 ampères. La tension qui était

ordinairement de 3.000 à 10 000 volts était fournie par un transformateur associé à un kénotron. Le débit du tube qui pouvait atteindre facilement 30 ou 40 milliampères était souvent réduit à 10 milliampères, pour éviter de trop chauffer l'anode au point bombardé, par suite de l'étroitesse de la région recevant les électrons de façon à être sûr d'étudier le métal dans son état normal. Il est nécessaire qu'après la pause la surface de l'anode soit parfaitement nette et ne présente pas de traces de contamination par les vapeurs résiduelles, ce qu'on obtient dans un mauvais vide.

Il est bon avant de faire la pose de retourner l'anode, de donner un faible refroidissement par eau et de chauffer l'anode au rouge de façon à la débarrasser des corps qui auraient pu s'y déposer pendant le pompage. Les poses étaient de l'ordre de quelques minutes.

4° *Détermination des longueurs d'onde.* — Cette détermination se fait très simplement en enregistrant sur le même cliché la raie à étudier et des raies connues, en ordre supérieur ; en général, les raies K des métaux, du manganèse au zinc. Je n'ai employé que des cristaux dont le cercle de Rowland était très près de sa position théorique, de sorte que, comme je n'avais pas pour but de déterminer de façon très précise des longueurs d'onde mais d'étudier la structure des raies je n'ai pas eu à corriger les mesures que j'ai faites des très petites erreurs venant de ce que le film n'épousait pas exactement la forme du cercle de Rowland (voir Sandström, *Loc. cit.*).

La détermination de la longueur d'onde d'une raie inconnue λ par interpolation entre deux raies connues, distantes de α , et de longueur d'onde λ_1 et λ_2 se fait de la façon suivante : soient θ , θ_1 , θ_2 les angles de Bragg et n , n_1 , n_2 les ordres respectifs des raies λ_1 , λ_2 , λ , d_n , d_{n_1} , d_{n_2} les distances réticulaires du cristal correspondant à ces trois ordres et b la distance de la raie à déterminer à la raie λ_1 .

On a :

$$\theta = \theta_1 + \frac{b}{a} (\theta_2 - \theta_1).$$

En appliquant trois fois la loi de Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$, on obtient pour λ :

$$\lambda = \frac{2d_n}{n} \sin \left[\arcsin \frac{n_1 \lambda_1}{2d_{n_1}} + \frac{b}{a} \left(\arcsin \frac{n_2 \lambda_2}{2d_{n_2}} - \arcsin \frac{n_1 \lambda_3}{2d_{n_2}} \right) \right].$$

2. Microphotomètre. — Le microphotomètre utilisé est un microphotomètre dérivé du microphotomètre de Chalonge et Lambert. Le système optique donne de la fente une image très fine qu'on rend bien parallèle aux raies à étudier, en s'arrangeant de façon ce que les enregistrements de raies fines présentes dans le cliché soient le plus étroit possible. Le microphotomètre étant un appareil bien classique à l'heure actuelle, je n'insisterai pas sur son emploi.

3. Etude photométrique des clichés. — Les enregistrements micro-photométriques des clichés ne peuvent servir à déterminer l'intensité lumineuse émise que si l'on connaît exactement la courbe d'étalonnage des films employés. La seule chose qu'on puisse déduire directement des enregistrements micro photométriques est la densité du film utilisé. On sait que par définition, la densité d'un cliché est donnée par le logarithme du rapport de l'intensité lumineuse tombant sur le cliché à l'intensité qui a traversé celui-ci. Si x_0 et x désignent respectivement l'élongation du spot du galvanomètre lorsqu'il n'y a pas de cliché, et lorsque la lumière traverse celui-ci en un point, la densité en ce point est $d = \log \frac{x_0}{x}$.

La courbe d'étalonnage est la courbe obtenue en portant en ordonnées la densité du film et en abscisses le logarithme de l'éclairement de celui-ci. Avec un spectrographe déterminé, et pour une même longueur d'onde, l'éclairement du film est proportionnel à l'intensité lumineuse émise, ce qui reviendra

simplement à faire un changement d'origine des abscisses.

On sait que de telles courbes varient considérablement en fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée ⁽¹⁾. J'ai donc été obligé de déterminer la courbe d'étalonnage pour les longueurs d'onde employées, c'est-à-dire aux environs de 10 Å.

Les seules tentatives de photométrie dans ces régions faites jusqu'ici l'ont été en traçant la courbe donnant la densité en fonction du temps de pose, opération qui peut se faire avec le spectrographe. Malheureusement c'est la courbe donnant la densité en fonction de l'intensité, pour un temps de pose déterminé qui peut seule nous servir, et on ne connaît pas *a priori*, la façon de déduire cette courbe de la précédente.

On ne peut songer, pour obtenir la courbe cherchée, à opérer à l'aide d'écrans placés dans le spectrographe et masquant une partie du cristal. Cette méthode est pratiquement impossible par suite de la variation du pouvoir réflecteur du cristal qui peut se produire quand on passe d'une extrémité à l'autre de celui-ci. Voici l'appareillage et la méthode que j'ai employés pour obtenir la détermination de cette courbe :

1° *Appareil*. — J'ai fait construire au laboratoire un appareil très simple, dont le plan est donné dans la figure 4 ; il se compose essentiellement d'un tube à rayons X derrière lequel se trouve une très bonne fente de spectrographe F qui est mobile, et dont la largeur peut être mesurée avec un comparateur à 1/1 000 de millimètre près. Derrière cette fente est placée une feuille *f* d'aluminium de 2 microns d'épaisseur ; à 10 cm. environ de cette feuille se trouve le film photographique à étudier P, qui peut se déplacer entre deux glissières. Le film ne reçoit les rayons émis par le tube que sur une surface de 2×5 mm. Un vide poussé est fait dans les

(1) Voir FABRY et BUISSON. *Revue d'Optique*, 3 (1924), 1.

deux parties de l'appareil. Le filament du tube à rayons X est rectiligne et placé bien parallèlement au plan de la fente. Il a une longueur de 15 mm.

L'anode est en aluminium pur. La plus grande partie de l'énergie émise l'est sous la forme de la radiation K_{α} de longueur d'onde 8321 U. X.

Il n'y a d'ailleurs pas de fond continu appréciable qui soit émis, et l'ensemble des radiations occupe un intervalle de 0,3 Å. On peut donc admettre dans ces conditions que l'on étudie la sensibilité des plaques pour une longueur d'onde d'environ 8 Å. La feuille d'aluminium arrête complètement la lumière et laisse passer environ 95 o/o de la radiation de 8 Å.

Par suite de l'extrême petitesse de la longueur d'onde comparée à la largeur de la fente, les lois de l'optique géométrique sont applicables; il n'y a pas de diffraction et si on admet que sur toute la largeur de l'anode l'intensité émise est constante, l'éclairement d'un point du film est proportionnel à l'ouverture de la fente.

2° *Emploi de l'appareil.* — Une fois le film mis en place, et la largeur de la fente mesurée, on fait le vide dans l'appareil. Il suffit ensuite de mettre en marche le tube à rayons X en contrôlant avec soin son débit à l'aide d'un milliampèremètre très précis. Le débit (en général une fraction de milliampère) est choisi de façon qu'on ait un noircissement

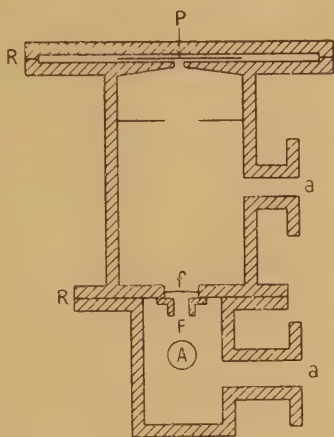


Fig. 4. — Coupe de l'appareil servant à déterminer la sensibilité des plaques.

A, anode;
R, rodages.

convenable de la plaque pour un temps de pose égal à celui employé dans le spectrographe (de l'ordre de 5 à 10 minutes). On recommence plusieurs poses en faisant varier seulement la largeur de la fente et en maintenant rigoureusement constant le débit, à l'aide de rhéostats très sensibles, et le temps de pose. Une fois le débit réglé à la première pose, on peut en général faire un grand nombre de poses sans pratiquement toucher aux rhéostats. Il est bon de nettoyer après chaque pose l'anode pour la débarrasser des particules de filament qui auraient pu être volatilisées et condensées sur l'anode.

Il suffit ensuite de mesurer à l'aide du microphotomètre les densités obtenues pour chaque largeur de fente pour pouvoir construire la courbe d'étalonnage. Mais avant de faire ces expériences, il est nécessaire de vérifier que l'éclairement du film est proportionnel à la largeur de la fente, c'est-à-dire que le flux lumineux ne dépend pas, pour une largeur de fente donnée, de l'endroit de la feuille d'aluminium traversé. Cette vérification montre aussi que dans le spectrographe l'intensité émise est la même pour tous les points de la source. Pour cela, il suffit de faire une série de poses en laissant à la fente une largeur bien constante et en la déplaçant simplement dans son plan. Les différentes parties du film ainsi éclairé devront avoir une densité constante. Alors que la zone de l'anode d'où proviennent les rayons utilisés n'a jamais dépassé 1 mm. 5, j'ai trouvé que la densité était constante, à quelques pour cent près, lorsque le point émettant la radiation se déplace de plus de 4 mm., la largeur totale bombardée sur l'anode étant d'environ 10 mm. J'ai aussi vérifié d'une façon analogue, qu'à la même erreur près, l'émission du tube à rayons X est indépendante du temps.

J'ai employé pour toutes mes recherches les films spéciaux pour rayons X, de la maison Gevaert, émulsionnés sur une seule face. Ces films étaient développés 6 minutes dans le

révélateur au métinol de la même maison, étendu de 5 fois son volume d'eau à la température de 20° C.

Les résultats obtenus dans ces conditions avec ces films et la raie de l'aluminium sont représentés par la courbe de la figure 5. On voit que la courbe d'étalonnage présente une partie rectiligne dont le coefficient angulaire γ (coefficient de contraste) a une valeur sensiblement égale à 0,85.

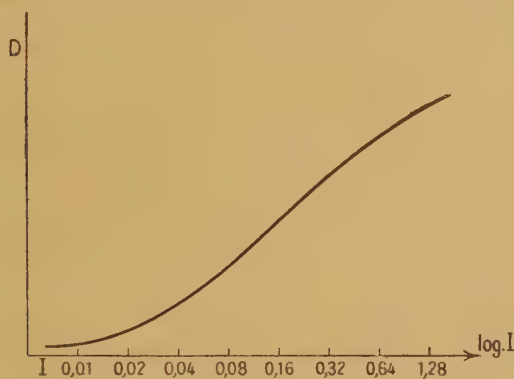


Fig. 5. — Courbe d'étalonnage des clichés.

Cette valeur est très voisine de celle que l'on trouve pour les plaques ordinaires dans l'ultra-violet lointain aux environs de 2 000 Å ⁽¹⁾. Dans ces deux cas, par suite de l'absorption intense des radiations par l'émulsion, le mécanisme du noircissement des plaques est probablement analogue, les images apparaissent uniquement à la surface de l'émulsion.

(¹) FABRY et BUISSON. *Loc. cit.*

CHAPITRE III

Les résultats expérimentaux et leur interprétation.

J'ai étudié la répartition de l'intensité émise dans les bandes X d'un certain nombre de corps dans le domaine de $7 \text{ \AA}$ à $16 \text{ \AA}$: d'abord les bandes $K\beta_r$ de la série de magnésium, aluminium, silicium à l'état pur, ensuite, la même bande due à l'aluminium à l'état liquide. J'ai ensuite étudié les bandes L_α et L_β de la série des métaux : cobalt, nickel, cuivre, zinc, enfin, les bandes $K\beta_x$ de l'aluminium et du magnésium dans quelques alliages de magnésium et d'aluminium, bandes qui sont différentes de celles de ces métaux purs. Je me suis proposé dans chacun de ces cas de tirer de ces résultats expérimentaux le plus de renseignements possibles sur l'état à l'intérieur du cristal, des électrons responsables de la transition émettant la bande, en particulier sur leur répartition en fonction de l'énergie.

1. Bandes K du magnésium, de l'aluminium et du silicium à l'état solide. — Ces trois corps appartiennent à la deuxième ligne du tableau de Mendéléieff. Ils ont 2 électrons K, 8 électrons L, et respectivement 2, 3, 4 électrons M. Il aurait été intéressant de joindre à cette série le sodium qui a un seul électron M. Mais la mise en place d'une anode en sodium pur, et la grande volatilité de ce métal nécessiteraient une technique spéciale qui n'a pas été mise au point jusqu'ici.

Le magnésium, l'aluminium et le silicium ont des spectres K d'aspect identique; d'abord un groupe de raies relative-

vement fines et dues au passage des électrons L sur un niveau K d'un ion ayant perdu seulement un électron $K(\alpha_{12})$ ou, ainsi que l'a montré Druyvesteyn⁽¹⁾ d'un ion ayant perdu avec un électron K, un autre électron K ou un électron L (satellites). Je n'ai pas étudié ce groupe de raies qui présente peu d'intérêt au point de vue structure cristalline.

Ensuite un groupe de raies larges : β_x due au passage d'un électron M sur le niveau K d'un ion ayant perdu un seul électron K, les autres, de longueur d'onde plus courte, β_{III} , β_{IV} , β_V , dues au passage d'un électron M par un ion dont les niveaux L et K sont plusieurs fois ionisés. Ces satellites, beaucoup moins intenses que β_x et chevauchant les uns sur les autres ont une largeur et une répartition d'intensité analogues à β_x , ce qui concorde bien avec l'hypothèse suivant laquelle ils sont dus au passage des mêmes électrons sur des atomes différemment ionisés.

Certains auteurs ont signalé un satellite β_1 de longueur d'onde plus grande que β_x . Je ne l'ai jamais observé sur mes clichés de métal pur. Il n'apparaît que lorsque le métal est oxydé et semble dû uniquement à l'oxyde.

L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées, le magnésium dans le système hexagonal compact, le silicium dans le système du diamant. La théorie faite au chapitre premier ayant surtout été développée pour le système cubique, c'est par l'aluminium que je commencerai.

1° *Aluminium solide*. — L'aluminium utilisé est de l'aluminium très pur à 99,99 o/o qui m'a été très aimablement offert par la Société « l'Aluminium Français » que je tiens à remercier. Différents clichés ont été obtenus avec des cristaux de quartz (1^{er} ordre) ou de mica (2^e ordre).

Plusieurs auteurs ont déjà mesuré les longueurs d'onde des raies de cet élément. Siegbahn et Karlsonn⁽²⁾ et

(1) DRUYVESTEYN. *Thèse Gröningen* (1928).

(2) SIEGBAHN. *Zeitschrift für Physik*, 88 (1934), 71.

Kunzl (¹) ont donné des enregistrements microphotométriques de leurs clichés à très petite échelle, mais ces auteurs étudiant seulement la mesure précise des longueurs d'onde de ces raies ne se sont pas préoccupés d'examiner la répartition de l'intensité à l'intérieur des bandes; les enregistrements de Kunzl déduits des clichés faits à l'aide d'un tube à gaz contenant de l'oxygène ou de l'azote donnent une répartition d'intensité très différente de celle qu'on obtient dans le vide avec un métal pur. Yoshida (²) a donné à peu près simultanément

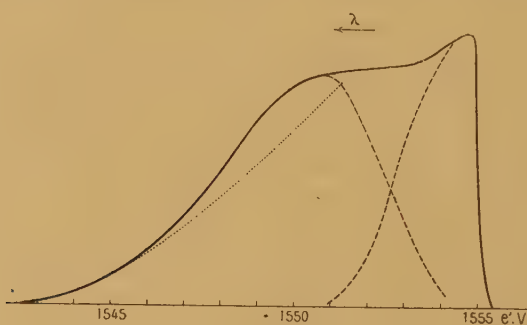


Fig. 6.

- bande β_x de Al
 courbe théorique $I = C(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$
 — — — courbe d'intensité d'une seule zone.

et indépendamment de moi (³) un enregistrement microphotométrique de la bande β_x . La connaissance de la courbe d'étalonnage des films employés m'a permis ensuite de décrire la courbe de répartition d'intensité en fonction de l'énergie exprimée en électron-volts. C'est cette courbe qui est donnée dans la figure 6.

La position du bord de courte longueur d'onde s'obtient

(¹) ZUNZL. *Zeitschrift für Physik*, **99** (1936), 481.

(²) YOSHIDA. *Scientific papers* (Tokio), n° 621 (1936), 243.

(³) FARINEAU. *C. R.*, **203** (1936), 540.

facilement par le prolongement de la partie rectiligne presque verticale de ce bord. J'ai trouvé qu'il était à 7 937 U. X. La position du bord de grande longueur d'onde (8 003 U. X.) est beaucoup plus difficile à déterminer, l'intensité tombant à zéro avec une pente très faible. *La largeur de la bande est de 13 é.-v. ± 1 .* Siegbahn et Yoshida ont trouvé respectivement $11,3 \pm 2$ et $12,2 \pm 2$ é.-v.

D'après la théorie faite précédemment, nous savons que la largeur de la bande est donnée en première approximation par la formule 13. L'application de cette formule à l'aluminium qui possède 3 électrons M donne pour la largeur de la bande : 11,6 é.-v., nombre très voisin de celui trouvé expérimentalement.

L'aluminium cristallisé dans le système cubique à faces centrées; l'arête du cube est $a = 4,06 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾. Pour obtenir des renseignements théoriques sur la forme de la bande, je vais construire les différentes zones de Brillouin. Nous avons vu que l'on n'a pas à tenir compte pour la construction de celles-ci des plans correspondant à un facteur de structure nul. Le tableau suivant donne le facteur de structure pour les premiers plans ⁽²⁾ :

	100	110	111	200	210	211	220	221
S <i>n₁n₂n₃</i>	0	0	4	4	0	0	4	0

La première zone est limitée par les plans 111 et les plans 200. La figure 7 montre la forme de cette zone.

Calculons à l'aide des formules (14) les énergies en élec-

(1) Les données cristallines sont extraites de MAUGUIN. *Structure des cristaux* (Conférences-rapports).

(2) Pour le détail de la construction des zones de Brillouin et du calcul des facteurs de structure, voir MOTT et JONES. *Properties of metals and alloys*. Oxford (1936).

trons-volt correspondant aux points A, B, C de la surface de la zone. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Points	A	B	C
Distance à l'origine . . .	$\frac{\sqrt{3}}{2a}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{5}{2a}$
E	7,2	9,6	11,8 é.-v.

le volume de cette zone est $R = \frac{4}{a^3}$ et le volume atomique dans un réseau cubique à faces centrées est $\frac{a^3}{4}$; la formule (3') donne alors $n = 2$; 2 électrons remplissent donc complètement la première zone. Le troisième électron vient se placer en dehors de celle-ci. D'après les considérations théoriques développées au chapitre premier, l'intensité doit varier au début de la zone comme $(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$. J'ai tracé la courbe représentant cette fonction en pointillé sur la figure 6. On voit que la concordance n'est bonne que pour les premiers volts.

A partir de 7,2 é.-v. environ, le nombre d'électrons ayant une énergie donnée, décroît pour la première zone, alors que les électrons commencent à apparaître dans la deuxième zone. A partir de 11,8 é.-v., il n'y a plus d'électrons que dans la seconde zone.

J'ai représenté sur la figure 6 à l'aide de tirets, la façon dont on peut concevoir la décomposition de la courbe d'intensité suivant deux courbes, l'une due aux électrons de la première zone, l'autre aux électrons de la seconde qui commence aux environs de 7 é.-v. Comme les fonctions d'onde dans le cristal d'aluminium n'ont pas encore été calculées jusqu'ici, on ne peut pas, ignorant la probabilité, en déduire de

renseignements plus précis. On voit toutefois que les positions des perturbations calculées à l'aide de la formule des électrons libres, semblent très voisines de la réalité.

Le fait que la courbe se termine de façon brusque indique que les électrons ne remplissent pas complètement une zone, car alors la courbe aurait une forme voisine de celle indiquée sur la figure, pour la première zone, puisque le nombre d'électrons ayant une énergie donnée décroît régulièrement quand on s'approche de la limite d'une zone ⁽¹⁾; la zone, limitée par les plans 220,

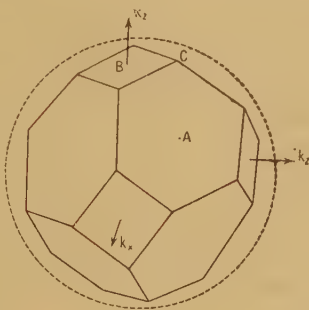


Fig. 7.

Zone de l'aluminium.

a pour volume $\frac{16}{a^3}$, elle contiendrait donc 8 électrons y compris les deux de la première zone. Les 3 électrons de l'aluminium la remplissent donc de façon très incomplète. L'influence de sa limite ne se fera donc pas sentir.

Tous les états représentés par des points de l'espace $\vec{k}$ situés à l'intérieur de la surface $E = 13 \text{ é.v.}$ seront occupés par des électrons. Cette surface tout entière comprise à l'intérieur de la seconde zone doit avoir à peu près la forme d'une sphère passant au voisinage des points tels que C (ce serait exactement une sphère si la formule des électrons libres était rigoureusement valable puisque $E = C^2$ correspond à $|\vec{k}| = C$). Cette sphère est représentée par la figure 7.

La bande L de l'aluminium a été étudiée à l'aide d'un spectrographe à réseau concave par différents auteurs, en particulier O'Bryan et Skinner ⁽²⁾ et moi-même ⁽³⁾.

⁽¹⁾ MOTT et JONES. *Loc. cit.*, 85.

⁽²⁾ O'BRYAN et SKINNER. *Physical Review*, 45(1934), 370.

⁽³⁾ C. F. MAX MORAND. *Volume Jubilaire de Marcel Brillouin*. Paris (1935).

Les nombres obtenus pour la largeur varient entre 12 et 16 volts, ce dernier (O'Bryan et Skinner) semblant toutefois un peu élevé. La photométrie, à l'époque où ces résultats ont été obtenus était assez douteuse, les plaques employées étant soit des plaques Schumann, dont la sensibilité est très irrégulière, soit des plaques huilées. La courbe de sensibilité de ces différentes plaques n'a pas été obtenue jusqu'ici de façon précise. On possède actuellement des plaques Q de la Maison Ilford qui permettront je l'espère d'obtenir la courbe d'intensité des bandes L avec la même précision que celle des bandes K. L'intensité semble bien toutefois varier au début de la zone comme $(E - V_0)^{\frac{1}{2}}$ ainsi que l'indique la théorie. L'influence des zones de Brillouin se fait sentir sur les bandes K et L de façon tout à fait semblable.

2° *Magnésium*. — Le spectre K du magnésium a été étudié au point de vue de la mesure des longueurs d'onde par Siegbahn et Karlsson (*loc. cit.*) et par Kunzl (*loc. cit.*). Toutefois, on ne possédait aucun renseignement sur la répartition de l'intensité à l'intérieur de la bande β_x avant la description que j'ai donnée de cette bande récemment (¹). J'ai obtenu différents clichés à l'aide de cristaux de quartz (1^{er} ordre) ou de mica (2^e ordre). La figure 8 représente la courbe donnant l'intensité en fonction de l'énergie exprimée en électrons-volt.

Comme pour l'aluminium, la position du bord de courte longueur d'onde, bord qui est formé par une partie rectiligne presque verticale s'obtient facilement. La position du bord de grande longueur d'onde est, de même que précédemment, beaucoup plus difficile à déterminer avec précision. *La largeur de la bande est de $7,7 \pm 1$ é.-v.*

La largeur de la bande calculée à l'aide de la formule (13) en prenant 2 pour le nombre d'électrons de la couche M par

(¹) FARINEAU. *C. R.*, **204** (1937), 1208.

atome est 7,2, valeur qui coïncide fort bien avec le nombre expérimental.

Le magnésium cristallise dans le système hexagonal compact. La maille qui contient deux atomes a pour hauteur

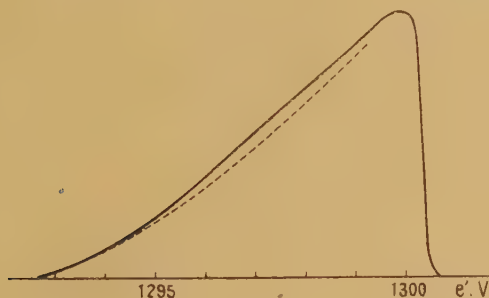


Fig. 8.

—— bande β_x de Mg.

.....: courbe théorique $I = C(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$

$c = 5,2$ Å et pour côté $a = 3,2$ Å. Le volume atomique est $\frac{ca^2\sqrt{3}}{4}$. Les facteurs de structure correspondant aux différents plans sont donnés par le tableau suivant :

Plans	$1\bar{1}0,0$	$000,1$	$1\bar{1}0,1$	$000,2$
S	1	0	$\sqrt{3}$	2

La première zone limitée par les plans $(1\bar{1}0,0)$ $(1\bar{1}0,1)$ et $000,2$ est représentée dans la figure 9. Elle a pour volume :

$$\frac{4}{ca^2\sqrt{3}} - \frac{3}{2c^3\sqrt{3}} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right].$$

L'application de la formule (3') montre qu'elle contient 1,75 électron par atome. Les énergies correspondant aux points A, B, C déduites des formules 14 sont :

	A	B	C
Distance à l'origine .	$\frac{1}{a\sqrt{3}}$	$\frac{1}{c}$	$\sqrt{\frac{a^2}{4} \left(\frac{4}{3a^2} - \frac{1}{c^2} \right)^2 + \frac{1}{c^2}}$
E	4,9	5,7	9 é.-v.

La zone formée par les plans 000,2 et $\bar{1}10,1$ a pour volume :

$$\frac{4}{ca^2\sqrt{3}} .$$

Elle contiendrait donc exactement 2 électrons. Le point le plus éloigné de l'origine appartenant à cette zone est situé à la distance $\sqrt{\frac{4}{3a^2} + \frac{1}{c^2}}$; l'énergie correspondante calculée d'après la formule (14) serait de 13 é.-v.

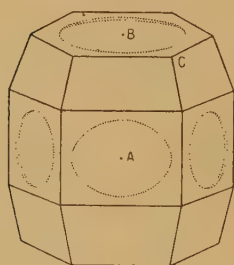


Fig. 9. — Zone de Mg.

Or, la courbe a une largeur qui ne dépasse sûrement pas 8,5 é.-v. De plus, elle est limitée par un bord net, ce qui n'aurait pas lieu si une zone était complètement remplie par les deux électrons, ainsi qu'il a été vu précédemment pour l'aluminium ; le magnésium serait d'ailleurs dans ce dernier cas un très mauvais conducteur.

Il est donc probable que les états occupés par des électrons dans le cristal de magnésium sont représentés par des points occupant la première zone dans sa plus grande partie et certaines régions extérieures autour des points B et A. L'ondulation observée au voisinage de 6 é.-v. sur la courbe doit être due aux électrons d'états représentés par des points voisins de A et B (5 et 5,7 é.-v.).

J'ai représenté sur la figure 9 la surface à l'intérieur de laquelle doivent se trouver les points représentant les états occupés par des électrons dans le cristal de magnésium. Sur la figure 8 j'ai tracé la courbe $I = C^{te} (W - W_0)^{\frac{3}{2}}$; on voit que la concordance est très bonne pour la plus grande partie de la bande. L'approximation de Wigner et Seitz $u_1 = u(r)e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ doit donc être valable même pour des valeurs assez grandes de $\vec{k}$.

La bande $L_{II, III}$ du magnésium a été étudiée par O'Bryan et Skinner (*loc. cit.*) qui en ont donné un enregistrement microphotométrique. La courbe obtenue est caractérisée par un fort maximum près du bord de courte longueur d'onde dont on ne voit pas l'analogue sur la bande K. Dans le but de vérifier ce résultat, j'ai étudié cette bande L avec un spectrographe à réseau concave. La courbe microphotométrique obtenue est tout à fait la même que celle de ces auteurs. La différence d'aspect de la bande K et de la bande L doit donc venir de la différence de la probabilité entre le passage sur un niveau K ou sur un niveau $L_{II, III}$. Le maximum de la bande L est dû probablement aux électrons dont les états sont représentés par des points situés hors de la première zone près de A et B, la probabilité de passage pour ces électrons devant être probablement plus grande, comparée à celle des électrons de la première zone, dans le cas de la bande $L_{II, III}$ que dans le cas de la bande K.

3° *Silicium*. — Le spectre K du silicium a été mesuré par divers auteurs ⁽¹⁾. On ne possédait jusqu'ici aucun renseignement sur la bande β_x autre que la mesure d'une longueur d'onde. J'ai employé du silicium cristallisé qui avait été préparé par M. de Rassenfosse, professeur de chimie à l'Université de Liège, et qu'il a bien voulu me donner. Je l'en remercie

(1) C. F. SIEGBAHN. *Spektroskopie der Röntgen Strahlen* (1931), 166.

très vivement. J'ai étudié le spectre de cet élément à l'aide d'un cristal de quartz.

La courbe donnant l'intensité en fonction de l'énergie est représentée sur la figure 10. On voit que l'aspect est assez différent de celui des courbes obtenues avec les éléments précédents. Le bord de courte longueur d'onde se trouve à 6,718 Å. La largeur de la bande est 18 ± 2 é.-v. Le silicium possède 4 électrons M par atome. La largeur de la bande calculée d'après la formule (13) serait de 13,5 é.-v., nombre assez différent du nombre expérimental.

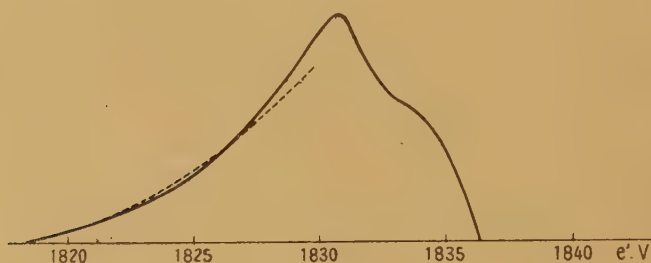


Fig. 10.

..... bande β_{∞} de Si.

———— courbe théorique $I = C(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$

Le silicium cristallise dans le système du type diamant c'est-à-dire qu'il a un réseau cubique, avec 8 atomes par maille élémentaire au lieu d'un seul dans le réseau cubique simple. L'arête du cube est $a = 5,42$ Å. Les facteurs de structure sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Plan	100	110	111	200	210	211	220	221	222	311
S $n_1 n_2 n_3$	0	0	$4\sqrt{2}$	0	0	0	8	0	0	$4\sqrt{2}$

Le volume atomique du silicium est $\frac{a^3}{8}$. La zone formée par les plans 220 a pour volume $\frac{16}{a^3}$, elle contient donc 4 électrons par atome, c'est-à-dire tous les électrons M du silicium, ce qui explique la mauvaise conductibilité de ce corps aux basses températures.

La figure 11 représente cette zone. Les énergies correspondant aux points A, B, C calculées d'après les formules 14 sont données dans le tableau suivant :

	A	B	C
Distance à l'origine . . .	$\frac{4}{a^2}$	$\frac{3}{a^2}$	$\frac{2}{a^2}$
Energies.	21	15,7	10,5 é.-v.

On voit que tant que l'énergie est inférieure à 10 é.-v., $\vec{k}$ peut avoir n'importe quelle direction. Quand $|\vec{k}|$ devient plus grand que la distance OC, seules les directions telles que l'extrémité de $\vec{k}$ soit à l'intérieur de la zone, correspondent à des états occupés par des électrons. Le nombre d'électrons ayant une énergie donnée diminue alors, la diminution devenant encore plus brusque après 15 é.-v.

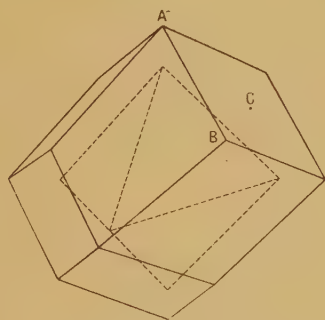


Fig. 11. — Zones de Si.

Si nous examinons la courbe d'intensité, nous voyons que l'intensité croît jusqu'à 13 é.-v. du bord de grande longueur

d'onde, décroît lentement, puis plus brusquement à partir de 16,5 é.-v.

Bien qu'on ne connaisse pas la probabilité de passage, la comparaison de ces deux résultats indique que les énergies sont encore données en première approximation par la formule des électrons libres et que la zone limitée par les plans 220 doit être complètement remplie. A l'intérieur de cette zone se trouve une première zone beaucoup plus petite limitée par les plans 111. Cette zone dont le volume est $\frac{9}{2a^3}$ contient $9/8$ d'électron par atome. L'énergie maximum d'un point de cette zone est de 11,8 é.-v., l'énergie correspondant à un vecteur k perpendiculaire à une face de cette zone, et de longueur égale à la distance du centre à cette face est de 4 é.-v. L'influence de cette zone sur l'intensité émise semble être minime, ce qui est peut-être dû à ce que, pour cette zone, l'intensité doit décroître de manière lente depuis 4 é.-v. jusqu'à 12 é.-v. Or, la contribution au nombre d'atomes d'énergie donnée apportée par la deuxième zone comprise entre les plans 111 et 220, croît très vite avec l'énergie et est beaucoup plus grande que celle apportée par la première zone. L'ondulation due à celle-ci serait ainsi masquée.

O'Bryan et Skinner ont étudié ⁽¹⁾ la bande L du silicium. La courbe microphotométrique qu'ils ont trouvée est très voisine de celle de la raie K. Sa largeur est de 19 é.-v. L'influence de la zone 220 s'y fait voir à peu près aux mêmes endroits.

4° *Conclusions.* — En résumé, nous voyons que, aussi bien dans le cas du magnésium que de l'aluminium et du silicium, *les énergies sont données en première approximation par la formule des électrons libres.* La limite des zones de Brillouin se fait sentir approximativement à l'endroit prévu par cette formule. Tant que $\vec{k}$ est contenu dans une

(1) O'BRYAN et SKINNER. *Loc. cit.*

sphère tangente intérieurement à la surface de la première zone (ou la deuxième dans le cas du silicium) la répartition de l'intensité est approximativement celle donnée par la théorie faite au chapitre premier, ce qui prouve que la fonction d'onde est très voisine de celle proposée par Wigner et Seitz :

$$\psi = ue^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}.$$

Alors que dans le cas du *magnésium* et de l'*aluminium*, tous les points représentant les états des électrons M sont contenus approximativement à l'intérieur d'une sphère, ces mêmes points sont contenus dans le cas du *silicium*, à l'intérieur du polyèdre formé par les plans 220.

2. Aluminium liquide. — Je suis arrivé à obtenir le spectre d'émission K de l'aluminium liquide de la façon suivante :

J'ai coincé entre les deux rainures faites sur l'anode de mon tube à rayons X un petit morceau de graphite, taillé en forme de parallélipède rectangle et creusé de façon que le fond de la boîte ainsi formée ait un fond et des bords de 0 mm. 5 environ d'épaisseur. Sa hauteur totale est de 1 mm. Dans cette petite boîte, j'ai placé un morceau d'aluminium solide aplati d'environ 80 mm³. L'anode était dans une position plus basse que d'ordinaire, de façon que les rayons X émis par le morceau d'aluminium n'atteignent pas le cristal du spectrographe, ce qui se vérifie facilement en faisant un cliché avec un débit de 2 ou 3 milliampères, insuffisant pour fondre l'aluminium.

Une fois ce point vérifié, un cliché était pris en laissant le tube débiter 10 à 12 milliampères sous 4 000 volts. Au bout de quelques minutes on obtient de cette façon un cliché convenablement posé des raies d'émission de l'aluminium liquide. Après quelques secondes de pose, en effet, l'aluminium qui est très mal refroidi à travers le graphite fond et se rassemble en une boule de hauteur suffisante pour émettre

des rayons pénétrant dans le spectrographe. Tant que le débit du tube ne dépasse pas 12 milliampères, son fonctionnement est parfaitement régulier; on ne trouve pratiquement aucune trace d'aluminium volatilisé, et le graphite n'est pas attaqué.

La plupart des métaux ont une tension de vapeur notable dès au-dessous de leur point de fusion qui empêche le bon fonctionnement du tube à rayons X. L'aluminium, par contre, a ainsi que l'a montré Richards ⁽¹⁾ une tension de vapeur de $5,25 \cdot 10^{-7}$ mm. de mercure à son point de fusion (660°).

Le spectre obtenu ainsi est tout à fait semblable au spectre du solide, les raies α ont exactement la même position, seule, la répartition de l'intensité dans la raie β_x change un peu, le bord de courte longueur d'onde ayant exactement la même position que dans le cas du solide.

Lorsqu'on augmente le débit du tube au-dessus de 15 ou 20 milliampères, la température de l'aluminium augmente, la tension de la vapeur devient appréciable, le tube marche de façon beaucoup plus irrégulière, il se forme même quelquefois des arcs. L'aluminium commence de plus à attaquer le graphite. Les poses deviennent de plus en plus difficiles et les résultats de plus en plus sujets à caution puisque l'aluminium a dissout du graphite. Les résultats obtenus dans divers clichés faits apparemment dans les mêmes conditions sont différents, la température n'étant jamais exactement la même, le contact entre l'aluminium et le graphite variant constamment du fait de la combinaison des deux corps. D'une façon générale dans ces conditions, la raie diminue de largeur et on y voit même quelquefois apparaître une discontinuité, l'intensité devenant nulle pendant une fraction de volt ⁽²⁾. Ces divers résultats n'ont probable-

⁽¹⁾ *Journal of Franklin Institute*, **187** (1919), 587.

⁽²⁾ FARINEAU. *C. R.*, **203** (1936), 540.

ment pas pour origine l'aluminium liquide pur. Le seul résultat sûr et constant est celui obtenu à une température voisine de 660° et représenté par la figure 12.

La comparaison de cette courbe et de celle obtenue dans le cas de l'aluminium solide montre que dans le liquide les électrons extérieurs sont encore dans un état très voisin de celui où ils se trouvent dans le solide. Toutefois, l'influence de la zone de Brillouin y est beaucoup moins marquée. Le liquide n'a plus en effet une structure périodique, la périodicité est remplacée par le fait suivant : à certaines distances

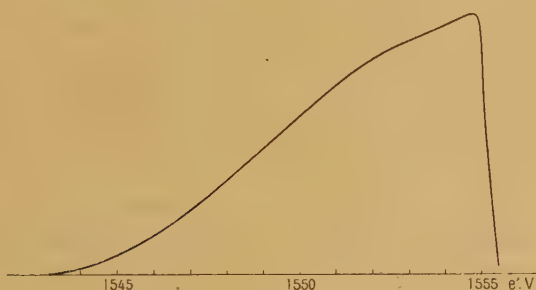


Fig. 12. — Bande β_x de Al liquide.

d'un atome, il y a une probabilité plus grande qu'à d'autres distances de trouver un atome du liquide. Les zones de Brillouin basées sur la périodicité du cristal n'existent donc plus. De plus, un certain nombre de points expérimentaux ⁽¹⁾ comme la mesure de susceptibilité magnétique du bismuth autour du point de fusion indiquent que l'approximation des électrons libres donne des valeurs numériques plus voisines de la réalité dans le cas des liquides que dans le cas des solides. La probabilité de passage ne doit pas subir de variations aussi grandes que celles qu'on trouve à la limite des zones de Brillouin. La répartition des électrons en fonction

⁽¹⁾ Voir FROLICH. *Electronen Theorie der Metalle*. Springer (1937), 348.

de l'énergie n'est plus influencée par les zones et doit se rapprocher de celle donnée par la formule des électrons libres. Le résultat expérimental montre que le liquide ayant à peu près le même volume que le solide, le grand rapprochement des atomes vient élargir les niveaux extérieurs de la même grandeur que dans le solide; les électrons extérieurs n'appartiennent plus à un seul ion, mais à toute la goutte du liquide; par suite de la répartition des atomes, distribués statistiquement d'une manière à peu près uniforme, *les électrons sont dans un état qui doit se rapprocher, plus que dans le cas des solides, de l'état des électrons libres plongés dans un potentiel constant.*

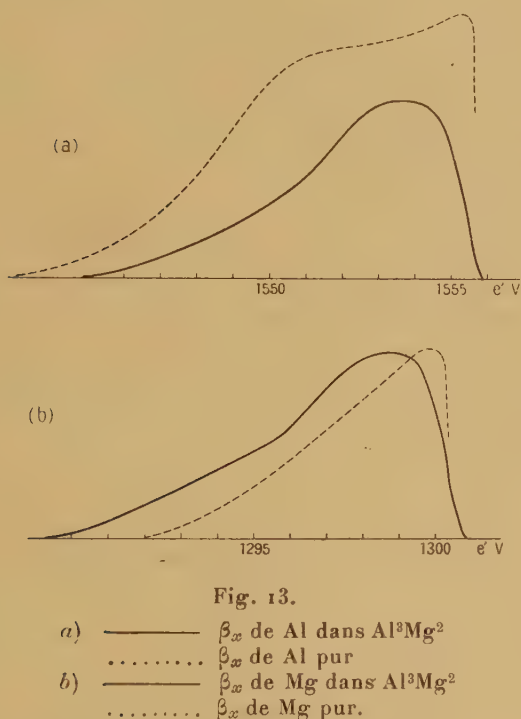
Des essais faits avec d'autres métaux n'ont donné aucun résultat, car la tension de vapeur du métal devenant notable au-dessous de point de fusion empêche le tube de fonctionner.

3. Alliages de magnésium et d'aluminium. — Le diagramme des alliages magnésium-aluminium a été étudié par différents auteurs ⁽¹⁾. Ces diagrammes montrent 4 types de solutions solides de deuxième espèce, α , β , γ et δ . Lorsqu'on augmente la teneur en magnésium des alliages, la solution β apparaît à l'état pur pour la composition 37,5 o/o de magnésium correspondant à Al^3Mg^2 , la solution β cesse d'être à l'état pur pour la composition Mg^3Al^2 . Ce sont les alliages répondant à ces deux compositions que j'ai étudiés.

Ces alliages qui sont difficiles à obtenir sous une phase parfaitement homogène, et qu'on doit préparer dans des fours où est fait un très bon vide, par suite de la grande oxydabilité des métaux qui les composent, m'ont été aimablement fournis par la Société de Produits électro-chimiques Alais, Froges et Camargues que je remercie vivement.

(1) HARSON et GAYLOR. *Journal of Institute of metals*, **11** (1920), 201; SALDAN et SAMATORIN. *Journal of Institute of metals*, **48** (1928), 224; SCHMIDT. *Zeitschrift für Metallkunde*, **19** (1937), 452 et **23** (1937), 202.

Les alliages ayant la composition indiquée ne subissent pas la trempe, leurs propriétés ne changent pas avec la température. Je n'ai donc pas eu à prendre de précautions spéciales pour maintenir leurs températures bien constantes pendant les poses.



J'ai étudié avec chacun de ces alliages le spectre K de l'aluminium et du magnésium. Les raies α ont la même position que dans le cas des métaux purs, ainsi que le bord de courte longueur d'onde des bandes. Mais les raies ont une répartition d'intensité différente de celle des métaux purs. La figure 13 représente la courbe tracée à la même échelle donnant l'intensité en fonction de l'énergie du quantum émis,

pour la bande K de l'aluminium et pour la bande K du magnésium, obtenues à partir de l'alliage Al^3Mg^2 . La figure 14 montre les mêmes courbes obtenues à partir de Al^2Mg^3 .

On voit que pour chaque alliage les courbes donnant la répartition de l'intensité des bandes du magnésium et de l'aluminium sont superposables. Ces courbes sont très voisines des courbes $I = C(W - W_0)^{\frac{3}{2}}$ donnant l'intensité théorique au début d'une bande. La largeur de ces 4 bandes est à peu près la même et égale à $11,5 \pm 1,5 \text{ e.v.}$

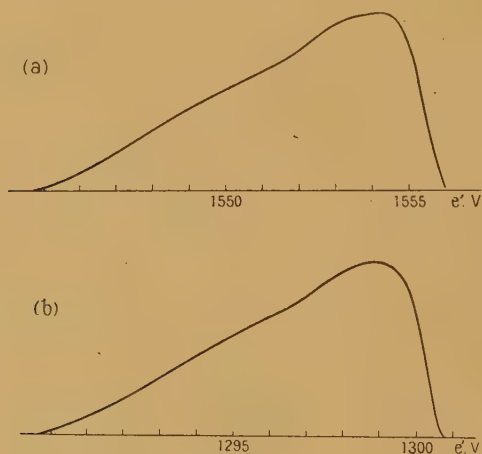


Fig. 14.

- a) ——— β_x de Al dans Al^2Mg^3
 b) β_x de Mg dans Al^2Mg^3 .

On sait que de telles solutions solides cristallisent dans des systèmes bien déterminés, les sommets du réseau étant occupés au hasard par l'un ou l'autre des ions métalliques. La structure cristalline de ces alliages particuliers n'a pas été, à ma connaissance, déterminée jusqu'ici. La légère ondulation observée sur les courbes obtenues à partir de Al^2Mg^3

montre l'existence d'une zone de Brillouin; l'influence d'une telle zone semble peu importante. J'ai tracé en pointillé sur chacune de ces figures, les courbes déjà données pour l'aluminium pur ou le magnésium pur. On voit la grande différence qui existe entre ces courbes, et celles des alliages.

Le fait que, dans un même alliage, les bandes K de l'aluminium et du magnésium sont superposables s'interprète aisément en admettant que *ce sont les mêmes électrons qui peuvent tomber soit sur le niveau K d'un ion magnésium, soit sur celui d'un ion aluminium*. En effet, dans cette hypothèse, la probabilité de passage d'un électron est la même pour les deux ions puisque les fonctions d'onde d'un électron K sont à peu près identiques pour le magnésium et l'aluminium, ces deux métaux étant voisins dans la classification périodique des éléments. Par conséquent, l'intensité émise $I = p(E)N(E)$, doit être la même pour les deux bandes.

On doit donc admettre que les électrons M de l'aluminium et du magnésium sont mis en commun dans le cristal; il y a donc $\frac{12}{5}$ électrons par atome dans l'alliage Mg^2Al^2 et $\frac{13}{5}$ électrons dans l'alliage Al^3Mg^2 . La formule des électrons libres (13) donne alors les valeurs 9 et 9,4 é.-v. pour les largeurs des bandes de ces alliages. Le tableau suivant compare les largeurs théoriques et expérimentales des bandes des métaux purs et des alliages.

	Mg	Al^2Mg^3	Al^3Mg^2	Al
Exp.	$7,5 \pm 1$	$11,5 \pm 1,5$	$11,5 + 1,5$	13 ± 1 é.-v.
Théor.	7,2	9	9,4	11,6 é.-v.
Nombre d'électrons	2	2,4	2,6	3

Le bord net des bandes du côté des courtes longueurs d'onde indique comme nous l'avons vu qu'une zone de Brillouin n'est pas complètement remplie par les électrons.

En résumé, cette étude montre que dans les alliages Al^2Mg^3 et Al^3Mg^2 qui sont de *seconde espèce* et forment une phase cristalline homogène correspondant à un des points singuliers du diagramme Al-Mg, *les électrons de valence des deux métaux sont mis en commun et peuvent tomber indifféremment sur un niveau K d'un ion aluminium ou magnésium.*

4. Bandes L de cobalt, du nickel, du cuivre et du zinc. — Ces quatre corps sont voisins dans la classification de Mendeleïeff. Leur configuration électronique est indiquée dans le tableau suivant :

	K	L M_I (3s) $\text{M}_{II, III}$ (3p)	$\text{M}_{IV, V}$ (3d)	N_I (4s)
Cobalt.		configuration de l'argon	7	2
Nickel.			8	2
Cuivre.			10	1
Zinc			10	2

À l'état cristallisé, la répartition des électrons est différente de ce qu'elle est dans un atome libre pour le cobalt et le nickel. En effet, l'étude des propriétés ferro-magnétiques de ces deux corps et de leur conductibilité permet de montrer qu'il n'y a plus que 0,6 électron 4s pour le nickel et 0,7 pour le cobalt, alors que la couche $\text{M}_{IV, V}$ de ces éléments comprend 9,4 et 8,3 électrons par atome ⁽¹⁾ ; c'est cette cou-

(1) Voir MOTT et JONES. *Loc. cit.*, 316.

che incomplète qui est responsable des propriétés ferromagnétiques de ces éléments.

Mott ⁽¹⁾ a montré que pour le nickel et le cuivre les énergies des électrons $3d$ et $4s$ devaient se recouvrir, c'est-à-dire que, pour une énergie donnée, on a à la fois des électrons dans l'état $3d$ et d'autres dans l'état $4s$. Ce calcul qui n'a qu'une valeur qualitative, a été fait à l'aide de l'approximation des électrons liés. La figure 15 montre d'après Mott, l'allure des courbes donnant en fonction de l'énergie le nombre d'atomes d'énergie comprise entre E et $E + dE$ pour le cuivre et le nickel; la répartition des électrons $4s$ est très voisine de la répartition d'électrons libres. On voit que la largeur de l'ensemble formé par les bandes $3d$ et $4s$ est la même que celle de la bande $4s$ seule.

Krutter ⁽²⁾ a calculé à l'aide de la méthode de Slater la répartition de l'énergie dans les bandes $3d$ et $4s$ du cuivre; il a retrouvé le résultat de Mott et donné une valeur de la largeur de cette bande.

Les raies d'émission $L\alpha_{12}$ et $L\beta_1$ qui sont dues normalement au passage des électrons $M_{IV, V}$ sur les niveaux L_{III} et L_{II} sont donc confondues, pour le cuivre et le nickel et très proba-

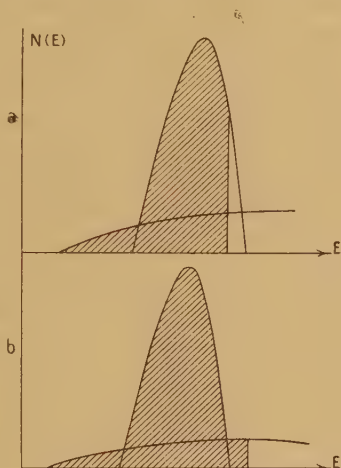


Fig. 15. — Allure des courbes donnant, d'après Mott, le nombre d'électrons dans les niveaux $4s$ et $3d$

a) pour Ni,

b) pour Cu.

⁽¹⁾ MOTT. *Proc. Phys. Soc.*, **47** (1935), 571.

⁽²⁾ KRUTTER. *Phys. Review*, **48** (1935), 664.

blement pour le zinc et le cobalt avec les raies dues au passage des électrons NI sur ces mêmes niveaux. La largeur de ces raies obtenues expérimentalement donnera la largeur de l'ensemble formé par les bandes $3d$ et $4s$.

Pour le cuivre et le zinc on ne peut pas mesurer directement cette largeur par suite de la présence du côté des courtes longueurs d'onde de chaque raie, de deux satellites : α' et α'' , β' et β'' , dus à des atomes ionisés. Seule, une comparaison précise de spectres d'émission et d'absorption permettra de déterminer exactement cette largeur, ainsi que nous le verrons plus loin.

J'ai publié récemment ⁽¹⁾ les courbes d'intensité des bandes d'émission $L\alpha$ des quatre métaux considérés. Skinner a obtenu ⁽²⁾, à l'aide d'un spectrographe à réseau, les bandes M du nickel, du cuivre et du zinc, dues au passage sur le niveau $M_{II, III}$ des électrons $M_{IV, V}$ et N_I , qui en tombant sur le niveau L_{III} donnent $L\alpha$. Les enregistrements microphotométriques des bandes $M_{IV, V} \rightarrow M_{II, III}$ et des bandes L sont presque superposables si on les trace à la même échelle en fonction de l'énergie du quantum émis.

Remarquons que d'après la théorie donnée au chapitre premier la probabilité est la même, à un facteur constant près pour le passage sur un quelconque des niveaux L_{II} , L_{III} , M_{II} , M_{III} . Les courbes d'intensité des raies $L\alpha$ et $L\beta$ doivent donc être superposables.

Je vais, dans ce qui suit, exposer les résultats que j'ai obtenus pour chacun de ces métaux et les résultats théoriques qu'on peut en déduire.

1° *Cobalt*. — Les longueurs d'onde du spectre du cobalt ont déjà été mesurées par Siegbahn et par Karlsson ⁽³⁾. La figure 16 représente la courbe d'intensité de la raie $L\alpha$ que j'ai obtenue. La raie $L\beta$ donne une courbe tout à fait identi-

⁽¹⁾ FARINEAU. *Nature*, **140** (1937), 508.

⁽²⁾ SKINNER et JOHNSTON. *Nature*, **140** (1937), 508.

⁽³⁾ SIEGBAHN. *Spektroskopie der Röntgen Strahlen*, 2^e éd., 285.

que. Les satellites $L\alpha'$ et α'' , β' et β'' qui n'avaient pas été signalés par les auteurs précédents ont une intensité extrêmement faible et sont à la limite de ce que peut montrer le microphotomètre. Si on admet que les résultats théoriques de Mott sur le nickel sont encore qualitativement valables pour le cobalt, c'est-à-dire que les bandes $3d$ et $4s$ sont

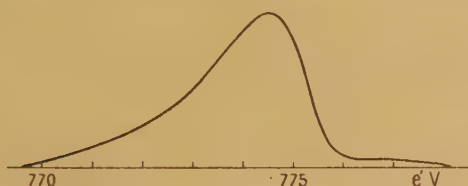


Fig. 16. — Bande $L\alpha$ de Co.

confondues (la bande $4s$ étant un peu plus large que la bande $3d$) et que la répartition des électrons dans la bande $4s$ est très voisine de la répartition d'électrons libres, on peut trouver une valeur du nombre n d'électrons par atome formant cette bande, à l'aide de la formule 13.

La largeur des bandes $L\alpha$ et $L\beta$ est de $6 \text{ é.-v.} \pm 1$. La formule 13 donne alors pour n la valeur $0,72 \pm 0,1$, valeur en très bon accord avec la valeur déduite des propriétés magnétiques et de la résistivité du cobalt (0,7).

2° *Nickel*. — Les longueurs d'onde du spectre L du nickel ont déjà été plusieurs fois mesurées. Récemment, cette détermination a été reprise pour le métal et certains de ses composés par Shearer (1) qui a donné un enregistrement microphotométrique de ses clichés, fait à petite échelle.

La figure 17 représente la bande $L\alpha$ du nickel. On voit que cette bande possède du côté des courtes longueurs d'onde un bord presque vertical, alors que l'intensité croît lentement du côté des grandes longueurs d'onde, à peu près

(1) SHEARER. *Phil. Mag.*, **20** (1935), 504.

comme $(W - W_0)^2$. Le maximum d'intensité n'est pas sur le bord de courte longueur d'onde mais à 1 v. 5 de celui-ci. La largeur de la raie est 6 ± 1 volts.

Les satellites α' et α'' situés du côté des courtes longueurs d'onde de la bande ont une intensité extrêmement faible.

De même que pour le cobalt, la bande due aux électrons $3d$ et celle due aux électrons $4s$ ne peuvent se distinguer l'une de l'autre. Si on admet que la bande d'énergie $4s$ a, ainsi que la prévu Mott, la même limite supérieure que la bande $3d$ et est un peu plus large que celle-ci, on peut, à l'aide de la formule (13) calculer à partir de la largeur de la bande d'émission, le nombre d'électrons se trouvant dans la bande $4s$ du cristal : on trouve ainsi $0,58 \pm 0,1$; résultat qui est le même que celui obtenu (0,6) de façon très différente par l'étude des propriétés ferromagnétiques du nickel.

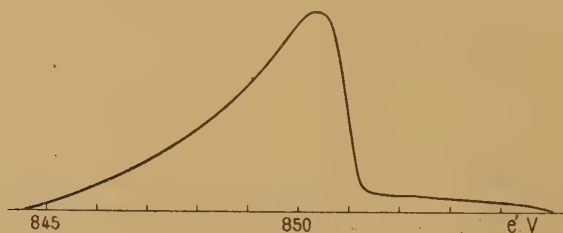


Fig. 17. — Bande $L\alpha_{12}$ de Ni.

Le bord net observé sur la raie du côté des courtes longueurs d'onde s'interprète en admettant que les deux zones représentées sur la figure 15 ne sont pas complètement remplies, et que la densité électronique tombe par suite brusquement à zéro pour une certaine valeur de l'énergie.

La structure du cristal intervient sur les électrons $3d$ d'une façon trop complexe pour qu'on puisse, sans un calcul précis et détaillé des fonctions d'onde et des énergies prévoir son influence sur la raie.

La raie $L\beta$ donne lieu à la même courbe d'intensité en fonction de l'énergie que la raie $L\alpha$.

Nickel au-dessus du point de Curie. — On sait que c'est le fait que la couche $3d$ est incomplète qui est responsable des propriétés magnétiques du nickel, il était donc intéressant de chercher si les bandes dues à ces électrons avaient une répartition d'intensité différente au-dessous et en dessus du point de Curie. Ce corps a son point de Curie aux environs de 600° K. J'ai pris deux clichés du nickel à une température voisine du point de fusion (1400°), c'est-à-dire très au-dessus du point de Curie. J'opérais avec un petit morceau de nickel placé dans le creuset de graphite qui m'a servi pour étudier l'aluminium liquide. Le débit du tube à rayons X était de 15 milliampères ; entre 16 et 17 milliampères, le nickel entraînait en fusion.

Je n'ai pu trouver une différence quelconque entre les courbes d'intensité ainsi obtenues et celles obtenues précédemment à une température voisine de la température ordinaire.

3° Cuivre. — Les longueurs d'onde du spectre L du cuivre ont déjà été plusieurs fois mesurées. Récemment Saur (1) a donné un enregistrement microphotométrique de ce spectre. La figure 18 montre la courbe d'intensité que j'ai obtenue en fonction de l'énergie. Les enregistrements microphotométriques d'où est déduite cette courbe sont très voisins de celui publié par Saur.

Cette courbe est caractérisée par le renforcement considérable, par rapport au nickel, des deux satellites α' et α'' . Contrairement à ce qui a lieu pour le nickel et le cobalt on ne peut plus dire où s'arrête, du côté des courtes longueurs d'onde, la bande due à l'atome neutre. La seule méthode permettant de déterminer la largeur de cette bande est la comparaison des spectres d'émission et d'absorption.

(1) SAUR. *Zeitschrift für Physik*, **103** (1936), 425.

Sandström (1) a étudié le spectre d'absorption du cuivre aux environs de 13 Å. J'ai tracé en pointillés, à la même échelle que la courbe d'intensité de la bande $L\alpha$, la courbe d'absorption, déduite de celle publiée par cet auteur.

Sandström croit voir sur cette courbe une raie d'absorption en (B) et indique la limite d'absorption au point C. Comme nous allons le voir, la limite d'absorption doit être reportée au point A.

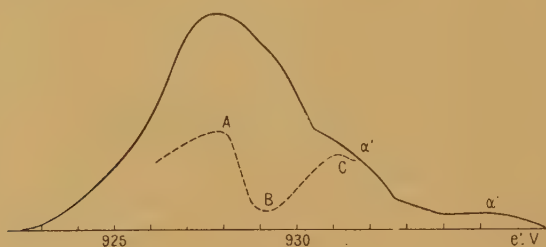


Fig. 18.

———— bande $L\alpha$ de Cu.
 courbe d'absorption d'après Sandström.

Les électrons N_1 du cuivre étant dans un état voisin de la liberté occupent une bande d'énergie dont la limite supérieure est E_M . Tous les états d'énergie supérieure à E_M peuvent être occupés par des électrons expulsés du niveau L_{III} par absorption d'un quantum sauf ceux dont l'énergie a une valeur interdite par suite de la discontinuité d'énergie qui existe entre deux zones de Brillouin, pour une direction donnée du vecteur d'onde (Krönig (2)).

On doit donc avoir, ainsi qu'il a été vérifié sur de nombreux corps, un bord net dans la courbe d'absorption correspondant à une fréquence :

(1) SANDSTRÖM. *Novo Acta Regiæ Soc. Scient. Upsaliensis*, IV, vol. 9, n° 11.

(2) L. DE KRÖNIG. *Zeitschrift für Physik*, 75 (1932), 191.

$$\nu = \frac{|E_L - E_M|}{h},$$

E_L désignant l'énergie de la couche L_{III} .

L'absorption doit être plus petite pour certaines valeurs de la fréquence $\nu' = \frac{|E_L - E'|}{h}$, puisque certaines directions du vecteur d'onde sont interdites à l'électron expulsé d'énergie E' .

La partie de la courbe de Sandström voisine du point C peut s'expliquer quantitativement, comme nous le verrons plus loin, par ce mécanisme, alors qu'on ne peut admettre avec Sandström que le cuivre présente une raie d'absorption qui serait due à un niveau $3d$ incomplet, car, dans ce cas, le cuivre serait ferromagnétique ou fortement paramagnétique.

On doit donc admettre que la vraie limite d'absorption du cuivre est donnée par le point A où l'absorption commence à se produire. La bande émise par les atomes neutres de cuivre serait donc la partie de la bande L située par rapport à A du côté des grandes longueurs d'onde. Cette bande aurait ainsi environ 6 é.-v. comme largeur, l'erreur pouvant être de l'ordre de 2 é.-v. Il serait très souhaitable de fixer exactement quel point de la courbe d'émission correspond à la limite d'absorption en reprenant un spectre d'absorption et un spectre d'émission sur un même cliché, de façon à éliminer l'erreur qui peut provenir de la mesure des longueurs d'onde faite séparément pour chacun de ces cas.

La détermination précise de la structure de la bande d'absorption nécessiterait d'ailleurs des précautions expérimentales très grandes, en particulier, par suite du principe même du spectrographe qui veut que la radiation formant une raie de longueur d'ordre déterminé provienne des différents points de la source; il est nécessaire d'avoir une feuille absorbante dont l'épaisseur (1 μ) soit rigoureusement constante sur 1 cm. de longueur environ.

Comparaison avec la théorie. — Krutter ⁽¹⁾ a calculé par la méthode de Slater les niveaux $3d$ et $4s$ du cuivre. Il a trouvé que pour l'ensemble de ces niveaux, il y avait 6 zones contenant chacune deux électrons par atome, l'énergie variant pratiquement entre les mêmes limites pour chacune de ces zones. Les cinq premières correspondent à des énergies comprises entre $-5,4$ et -12 é.-v., la répartition des électrons étant très différente de celle d'électrons libres. Ces zones contiennent les dix électrons $3d$ de chaque atome. La dernière zone ne contient qu'un électron et pour cette dernière, la répartition électronique est extrêmement voisine de celle d'électron libre. La largeur de la bande d'énergie due à cette zone calculée à l'aide de la formule (13) est de 7 é.-v. Cette bande est comprise entre $-11,5$ et $-4,5$ é.-v. c'est-à-dire que la largeur théorique de l'ensemble de ces bandes est de 7,5 é.-v. environ, valeur en très bon accord avec le nombre expérimental : $(6 \pm 2$ é.-v.).

Le cuivre cristallise, comme l'aluminium, dans le système cubique à faces centrées, l'arête du cube étant 3,6 Å. Les formules 14 et 14' montrent que l'influence de la limite de la première zone de Brillouin se fera sentir entre 8,6 é.-v. et 14 é.-v. à partir du niveau le plus bas de la bande $4s$, c'est-à-dire entre 1,6 é.-v. et 7 é.-v. à partir du niveau le plus élevé occupé par des électrons.

La courbe d'absorption doit donc présenter entre ces deux nombres un minimum d'absorption. Si on identifie, ainsi que je l'ai fait, le niveau d'absorption L_{III} avec le point A de la courbe de Sandström, le minimum d'absorption situé à environ 3 é.-v. du point A est ainsi expliqué par l'influence de la limite d'une zone de Brillouin.

Les satellites α' et α'' ont, dans le cas du cuivre, une importance prépondérante. La théorie admise qui a été proposée par Coster et Kronig ⁽²⁾ ⁽³⁾ explique ces satellistes par

⁽¹⁾ KRUTTER. *Physical Review*, **48** (1935), 664.

⁽²⁾ COSTER et KRONIG. *Physical*, **2** (1935), 13.

⁽³⁾ HIRSH. *J. Physical Rev.*, **50** (1936), 191.

l'existence d'un effet Auger interne. La transition $L_{III} \rightarrow L_I$ s'effectuerait sans émission de radiation, le photon émis étant absorbé par un électron $M_{VI, V}$. Ce serait l'absence de cet électron qui serait responsable des satellites α' et α'' , β' et β'' .

Skinner (1) pense que le satellite α' fait partie de la bande principale. Pour que cette hypothèse soit valable, il faudrait admettre une différence assez grande (3 é.-v.), résultant d'une erreur de mesure entre les longueurs d'onde mesurées par Sandström et par moi. Or, le travail de Sandström avait pour but la mesure très précise des longueurs d'onde et mes nombres sont en excellent accord (1 é.-v. environ) avec ceux qu'on peut déduire des mesures de longueur d'onde effectuées précédemment, en admettant que celles-ci correspondent au maximum d'intensité de la raie.

D'après les résultats théoriques rappelés ci-dessus α' serait alors dû aux électrons N_I . Or, on peut suivre, d'après le livre de Siegbahn, ces satellites depuis le cuivre (de nombre atomique 29) jusqu'à l'argent (de nombre atomique 47). Ils se maintiennent constamment à 2 ou 3 volts l'un de l'autre et entre 4 et 10 é.-v. de la raie principale, alors que les électrons N_I se séparent très vite des électrons $M_{IV, V}$ par des différences d'énergie atteignant 265 é.-v. environ pour l'argent, les deux niveaux $M_{IV, V}$ pouvant eux-mêmes devenir distants l'un de l'autre de 7 é.-v. environ.

Il semble donc bien que les satellites α' et α'' ne font pas partie de la raie principale, car ils devraient disparaître pour les éléments plus lourds, ou se transformer en raies $N_I \rightarrow L_{III}$. Le fait que leur intensité est renforcée lorsque la couche $3d$ est complète, montre que leur existence dépend fortement de ce niveau ; le mécanisme exact de leur émission probablement voisin de celui proposé par Coster et Kronig n'est toutefois pas encore parfaitement connu, puisqu'on ne

(1) SKINNER. *Nature*, **140** (1937), 508.

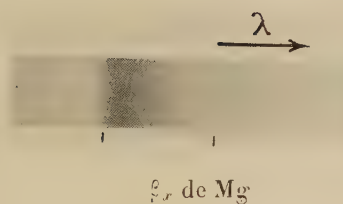
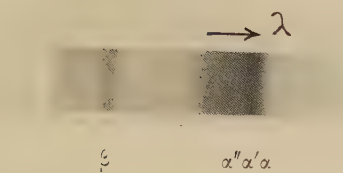
connaît pas exactement les configurations électroniques correspondant à chacun d'eux.

La raie $L\beta_1$ du cuivre est tout à fait semblable à la raie $L\alpha$. Les courbes d'intensité sont presque superposables : les satellites β' et β'' ont toutefois une intensité un peu moins grande comparée à β_1 , que α' et α'' comparés à α .

La courbe d'absorption de Sandström présente pour le niveau L_{II} un aspect identique à celui qu'elle a pour le niveau L_{III} . La largeur de la bande $3d, 4s$ déduite de la comparaison de ces deux courbes est de 6,5 é.-v., valeur en excellente accordance avec celle trouvée précédemment. Slater ⁽¹⁾ et plus récemment Mott et Jones ⁽²⁾ ont donné la répartition d'électrons dans une bande $3d$, ou (Mott et Jones) une partie de cette bande montrant plusieurs maxima de densité électronique, ces maxima, qui ne semblent pas se retrouver sur mes courbes peuvent d'ailleurs, par suite de la valeur de la probabilité de passage, ne pas correspondre à un maximum d'intensité. Il semble toutefois que le maximum situé à l'extrémité inférieure de la bande que trouvent à la fois Mott et Jones et Krutter devrait donner un maximum. La fonction d'onde correspondante d'après Krutter contient en effet un terme en s qui donne par suite une intensité très différente de zéro. Or, au point correspondant de mes courbes (bord de grande longueur d'onde) l'intensité est presque nulle. Il semble donc que les fonctions d'onde trouvées dans le cas très complexe du cuivre par Krutter ne représentent pas parfaitement les fonctions réelles. En effet, la bande étant une superposition des niveaux $3d$ et $4s$ de symétrie très différente, il faudrait, pour obtenir ψ , superposer un plus grand nombre de fonctions élémentaires, le choix de trois fonctions f (voir p. 26) sur les sept possibles paraît en particulier un peu arbitraire.

⁽¹⁾ SLATER. *Physical Rev.*, **49** (1936), 537.

⁽²⁾ MOTT et JONES. *Proc. Roy. Soc.*, **162** (1937), 49.



Raies $L\alpha$ et $L\beta$ du zinc.
Raie $K\beta_x$ du magnésium.

4° *Zinc*. — Les longueurs d'onde du spectre du zinc ont été mesurées par Siegbahn et Karlsson (voir l'ouvrage de Siegbahn). La figure 19 donne la courbe d'intensité que j'ai obtenue par la raie $L\alpha$.

Sandström trouve pour l'absorption du zinc un bord net dont j'ai marqué la position sur la courbe de la figure 19 par une flèche : j'ai pris, non la longueur d'onde donnée par Sandström, mais celle du point où l'absorption commence à se produire, car c'est lui qui doit marquer la limite supérieure de la bande d'émission ⁽¹⁾ comme il a été vérifié expérimentalement dans le cas du magnésium. Le zinc cristallise comme le magnésium dans le système hexagonal compact et a comme lui 2 électrons extérieurs, les

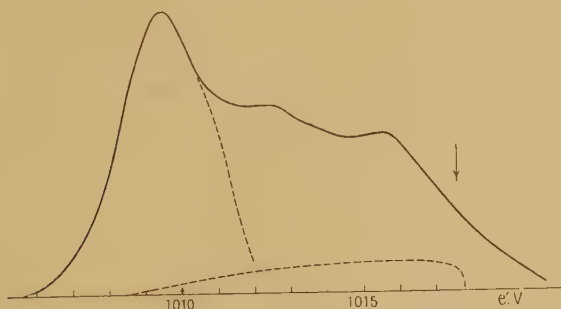


Fig. 19. — Bande L_α de Zn.

conductibilités de ces deux métaux sont voisines ($25 \cdot 10^{-4}$ ohms.-cm. pour Mg, $18,1 \cdot 10^{-4}$ ohm.-cm. pour Zn). De plus, dans le cas du magnésium, la courbe d'absorption L ⁽¹⁾ est assez semblable à celle du zinc. On peut donc admettre que les électrons $3d$ du magnésium et les électrons $4s$ du zinc sont répartis à peu près de la même manière en fonction de l'énergie, c'est-à-dire à peu près comme des électrons libres.

⁽¹⁾ SKINNER et JOHNSTON. *Proc. Roy. Soc.*, **16** (1937), 420.

Un autre argument en faveur de ce point de vue est le fait que les électrons $4s$ du cuivre et du nickel sont eux aussi répartis comme des électrons libres.

La largeur de la bande $4s$ du zinc, calculée d'après cette hypothèse (formule 13) serait de 9,4 é.-v. Il est donc probable que les bandes d'émission L due aux électrons $3d$ et $4s$ ont une répartition d'intensité assez semblable à celle figurée en pointillés sur la figure 19, l'extrémité de la bande due aux électrons $4s$ coïncidant avec la limite d'absorption ; les satellites sont en dehors de la bande due aux électrons $3d$ comme dans le cas du cuivre, et viennent se superposer à la bande due aux électrons $4s$. L'ensemble des deux bandes aurait ainsi environ 12 é.-v. de largeur.

La bande L_{β} du zinc présente une répartition voisine de la bande L_{α} , mais les satellites y ont toutefois une intensité différente, α' semble presque avoir disparu ; la théorie de ces satellites n'étant pas parfaitement connue ainsi que nous l'avons vu dans le cas du cuivre, il semble difficile de donner maintenant l'explication de ce fait.

5° *Conclusions.* — De l'étude des raies du cobalt, du nickel, du cuivre et du zinc, que je viens d'exposer résultent donc les principaux faits suivants :

1° Dans le cristal de ces métaux, les niveaux $3d$ et $4s$ sont très élargis et les bandes d'énergies occupées par ces électrons se recouvrent et se confondent pratiquement.

2° Les électrons $4s$ occupent une bande dont la largeur correspond à environ 0,6 électron par atome pour le nickel, 0,7 pour le cobalt et à 1 électron pour le cuivre, à condition d'admettre les résultats théoriques montrant que ces électrons ont une répartition très voisine de la répartition d'électrons libres. Les résultats obtenus dans le cas du zinc s'interprètent bien supposant que ce métal a 2 électrons $4s$.

3° Les électrons $3d$ sont dans un état très différent de l'état des électrons $4s$ puisque, bien que la bande $3d$ contienne 8 à 10 électrons, sa largeur n'est pas supérieure à celle de la

bande $4s$. La répartition de ces électrons semble être la même pour le nickel au-dessous et au-dessus du point de Curie ; la largeur des bandes formées par l'ensemble des électrons $3d$ et $4s$ est :

Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc
6 é.-v.	6 é.-v.	7 é.-v.	12 é.-v.

4° La méthode de Slater conduit pour le cuivre à une valeur de la largeur des bandes $3d$ et $4s$ en bon accord avec l'expérience ; les fonctions d'onde calculées dans ce cas très complexe ne semblent pas toujours très exactes.

5° Les satellites α' et α'' , β' et β'' ne semblent pas faire partie des raies α et β . La théorie de Coster-Kronig qui explique certaines caractéristiques de ces satellites n'en donne pas encore quantitativement tous les détails.

CONCLUSION

J'ai essayé d'étudier quantitativement dans le présent travail, les bandes larges émises par certains métaux dans le domaine des rayons X mous.

La théorie électronique des métaux permet de prévoir certaines particularités de la répartition de l'intensité dans ces bandes, elle donne avec une bonne approximation la largeur, la répartition de l'intensité près du bord de grande longueur d'onde et la position de certaines variations dans l'allure de la courbe d'intensité qui sont dues aux zones de L. Brillouin.

L'importance fondamentale de ces zones, dans l'étude des électrons extérieurs des métaux, et en particulier de la conductibilité, ressort bien de la comparaison des résultats obtenus avec le magnésium et l'aluminium d'une part, et le silicium d'autre part. Pour les deux premiers éléments, les états occupés par des électrons sont représentés dans l'espace $\vec{k}$ par des points compris à l'intérieur d'une sphère, la limite de la zone la plus voisine étant assez loin de la surface de cette sphère. Ces corps sont bons conducteurs. Pour le silicium au contraire, l'expérience montre que les points représentant les états occupés sont situés à l'intérieur d'un polyèdre, ils remplissent exactement une zone; le silicium est mauvais conducteur.

Dans le cas des alliages de magnésium et d'aluminium, l'étude des bandes apporte une démonstration expérimentale de la validité de l'hypothèse servant de base aux travaux sur les alliages développés en particulier par Hume-Rothery : les différents atomes formant un alliage mettent en commun leurs électrons de valence.

La théorie électronique des métaux est donc bien vérifiée dans nos expériences, mais pour avoir des vérifications plus précises, il serait nécessaire : 1° de faire une comparaison très exacte des spectres d'émission et d'absorption ;

2° de calculer pour chaque métal particulier les fonctions d'ondes et les énergies correspondantes, ce calcul seul permettant une comparaison complète de la théorie et de l'expérience.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
SOMMAIRE	1
INTRODUCTION	2

CHAPITRE PREMIER

ESSAI DE THÉORIE DES BANDES D'ÉMISSION X

I. <i>Rappel de quelques points de la théorie des métaux</i>	5
II. <i>Méthodes d'approximations employées</i>	9
1 ^o Approximation des électrons libres	10
2 ^o Approximation des électrons liés	10
3 ^o Méthode de Wigner et Seitz modifiée par Slater	11
III. <i>Calcul de l'intensité des raies X émises</i>	14
1 ^o Méthode des électrons libres	15
2 ^o Méthode des électrons liés	16
3 ^o Méthode déduite de celles de Wigner et Seitz et Slater	17
a) Généralités	17
b) Calcul de l'intensité au début de la première zone (approximation de Wigner et Seitz)	21
c) Emploi de l'approximation de Slater	26
IV. <i>Récapitulation des résultats obtenus</i>	36

CHAPITRE II

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE EMPLOYÉE

I. <i>Le spectrographe</i>	39
1 ^o Principe	39
2 ^o Description de l'appareil	41
3 ^o Emploi du spectrographe	43
4 ^o Détermination des longueurs d'onde	44
II. <i>Le microphotomètre</i>	45

III. <i>Etude photométrique des clichés</i>	45
1 ^o L'appareil	46
2 ^o Emploi de l'appareil	47

CHAPITRE III

LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET LEUR INTERPRÉTATION

I. <i>Bandes K du magnésium, de l'aluminium et du silicium à l'état solide</i>	50
1 ^o Aluminium solide	51
2 ^o Magnésium	56
3 ^o Silicium	59
4 ^o Conclusion	62
II. <i>Aluminium liquide</i>	63
III. <i>Alliages de magnésium et d'aluminium</i>	66
IV. <i>Bandes L du cobalt, du nickel, du cuivre et du zinc</i>	70
1 ^o Cobalt	72
2 ^o Nickel	73
Nickel au-dessus du point de Curie	75
3 ^o Cuivre	75
4 ^o Zinc	81
5 ^o Conclusion	82
CONCLUSION	84

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Application de la diffraction électronique
à l'étude de la structure
des couches métalliques minces.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 novembre 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

